

УДК 666.295.4

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.  
Е. Г. Федарович, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Задачей данной работы являлись синтез и исследование металлизированных блестящих глазурей для керамогранита.

В качестве сырьевых компонентов использовались фритта 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск,) в количестве 25–32,5 %<sup>1</sup>; CuO – 7,5–15 %, продукты пиролиза резинотехнических изделий (РТИ) – 5–15 %; полевой шпат – 22 %; доломитовая мука – 17 %; глинозем, глина огнеупорная «Веско-Гранитик» и кварцевый песок примерно в одинаковых количествах при суммарном содержании 11 %. В качестве восстановителя оксида меди в состав шихты вводились продукты пиролиза РТИ. Они представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородов сложного строения, полученного в процессе низкотемпературного пиролиза [1]. Во время пиролиза сульфидные связи, возникающие в каучуке, разрушаются, а углеродные цепи разрываются, благодаря чему и образуются твердые продукты [2]. Химический состав продуктов пиролиза РТИ включает, %: C – 41,35; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,07; SiO<sub>2</sub> – 13,56; SO<sub>3</sub> – 6,97; Cl – 0,89; K<sub>2</sub>O – 0,32; CaO – 2,68; TiO<sub>2</sub> – 0,62; FeO – 7,58; CuO – 3,18; ZnO – 20,75.

На кривой дифференциально-сканируемой калориметрии (ДСК), выполненной на установке DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия), имеются следующие тепловые эффекты: эндотермический эффект при температуре 120 °C связан с удаление физически связанной влаги в материале; эндотермический эффект при температуре 334,7 °C предположительно связан с восстановлением оксида железа водородом и коксом; экзотермический эффект при температуре 392,2 °C обусловлен выгоранием органической составляющей. При температурах 658,8 °C и 701,7 °C эндотермические эффекты связаны с разложением карбонатов, которые содержаться в резиновой смеси.

Для приготовления полуфриттованных глазурей шихты сырьевые материалы предварительно высушивались при температуре 105±5 °C до постоянной массы, не превышающей 1 %. Глазурный шликер готовился

<sup>1</sup>Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

совместным помолом компонентов в шаровой мельнице Speedy (Италия) по мокрому способу при влажности суспензии 45–48 % до остатка на сите № 0063 в количестве 1,2–1,5 %. Помол производился при соотношении мелющих тел, материала и воды 1,5 : 1 : 0,5.

С помощью фильтры № 06 на высушенный до влажности не более 1 % полуфабрикат керамогранита наносился слой глазурной суспензии. Далее образцы высушивались при температуре  $145\pm5$  °C в течении 30 мин, а затем обжигались по скоростному режиму в промышленной печи FMS-2950 при температуре  $1200\pm5$  °C в течении 48 мин.

Цветовые характеристики покрытий определялись по атласу RAL. Блеск покрытий исследовался на блескомере фотоэлектрического типа ФБ-2 (Россия) с применением в качестве эталона увиоливай пластинки. Определение ТКЛР образцов проводили на кварцевом горизонтальном дилатометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °C, микротвердость – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия).

В результате синтеза получены глазурные покрытия, имеющие сложную окраску: от темно-зеленого до темно-синего цветов с эффектом металлизации.

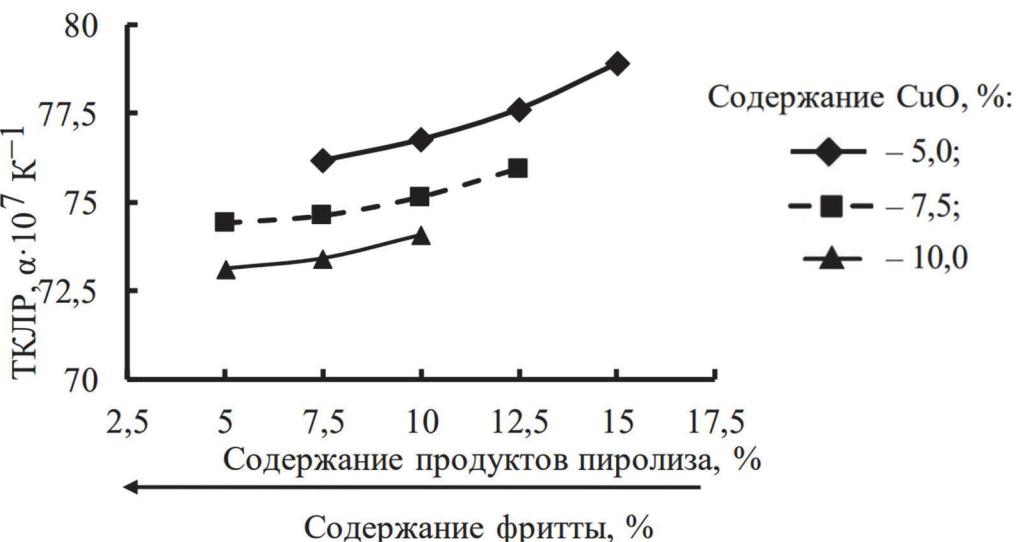
Наблюдается интенсивность цветовых характеристик покрытий при увеличении количественного содержания фритты 2/154. Также при введении в состав шихты более 10 % продуктов пиролиза в значительной степени возрастает количество микронеоднородных кратеров, ухудшающих качество покрытия.

Анализ показателей блеска показал, что они лежат в интервале от 47 до 100 %. Значение блеска покрытий повышаются при введении большего количества CuO взамен продуктов пиролиза РТИ, вследствие снижения температуры формирования расплава.

Значения температурного коэффициента линейного расширения синтезированных покрытий составляют  $(70,3\text{--}78,9)\cdot10^{-7}$  K<sup>-1</sup>.

На рис. 1 представлена зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания фритты, введенной взамен CuO, при постоянном количестве продуктов пиролиза.

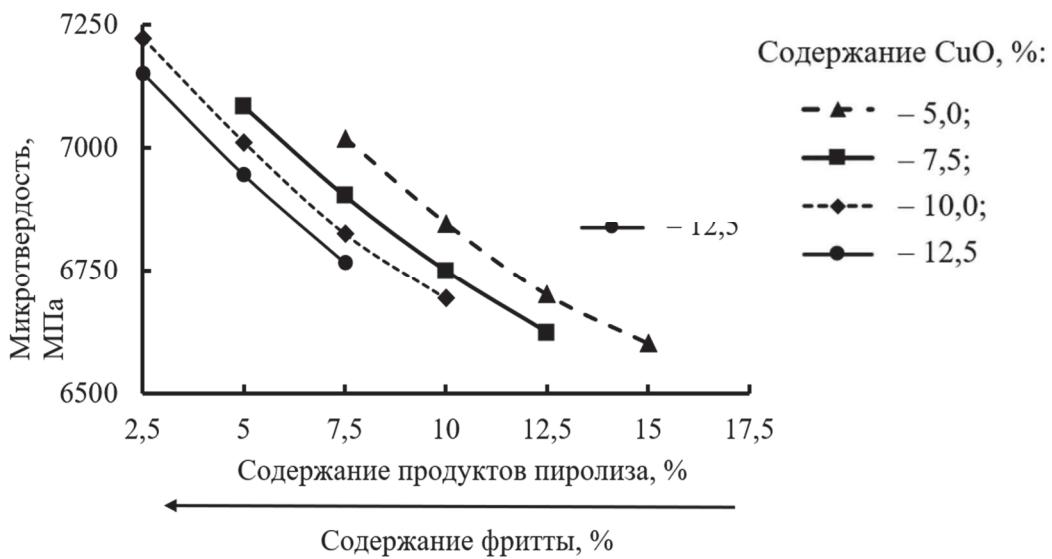
Из рисунка 1 видно, что увеличение значений ТКЛР наблюдается при повышении содержания продукта пиролиза РТИ, что обусловлено наличием в материале составляющих, введенных с резинотехническими изделиями (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O и др.). Рост содержания CuO от 5,0 до 10,0 % приводит к закономерному снижению ТКЛР.



**Рисунок 1 – Зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания продуктов пиролиза, введенных взамен фритты, при постоянном количестве CuO**

Микротвердость покрытий лежит в интервале 6587–7066 МПа.

На рис. 2 приведена графическая зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания продуктов пиролиза, введенных взамен фритты, при постоянном количестве CuO.



**Рисунок 2 – Зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания продуктов пиролиза, введенных взамен фритты, при постоянном количестве CuO**

Установлено, что при увеличении количества продуктов пиролиза значение микротвердости незначительно уменьшается. Это объясняется тем, что в составе продуктов пиролиза содержится большое количество органической составляющей, которая в процессе обжига выгорает и создает на поверхности глазури микронеоднородную структуру, уменьшающую микротвердость. Рост содержания CuO от 5,0 до 10,0 % приводит к повышению значений микротвердости по причине кристаллизации покрытий.

Термостойкость глазурей находится в интервале 200–275 °С и напрямую зависит от значений ТКЛР: рост значений термостойкости происходит при снижении показателей ТКЛР. Глазурные покрытия обладают требуемой химической стойкостью к раствору №3 по ГОСТ 27180. Оптимальный состав глазурного покрытия имеет сапфирово-синий цвет с равномерным разливом и металлическим блеском, имеются микроскопические точечные наколы.

Покрытие отвечает следующим характеристикам: блеск составляет 100 %; ТКЛР –  $76,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ; микротвердость – 6978 МПа; термическая стойкость – 225 °С.

Рентгенофазовым анализом глазурных составов установлено, что в синтезированных покрытиях оптимальной области присутствуют следующие кристаллические фазы: тенорит ( $\text{CuO}$ ), аортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), куприт ( $\text{CuO}$ ), медь ( $\text{Cu}$ ), фаялит ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

Исследованием глазурных шихт методом ДСК в интервале температур 20–1200 °С установлено наличие ряда термических эффектов, обусловленных термическим разложением и фазовыми переходами (рис. 3).

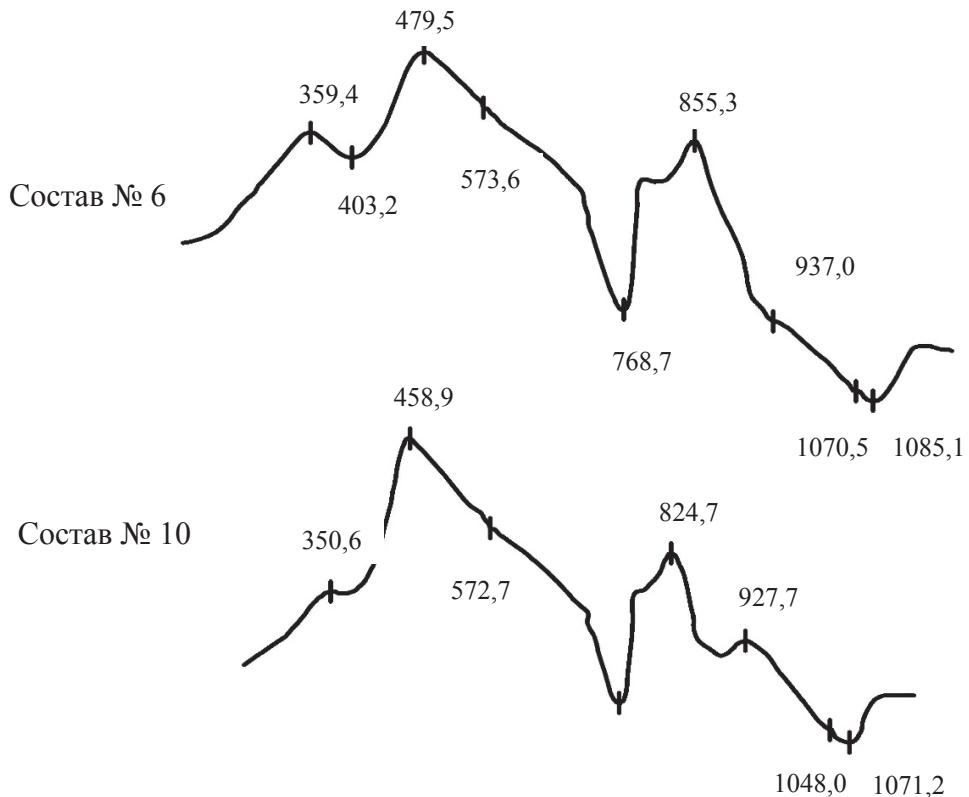
Так на кривой ДСК наблюдаются следующие термически эффекты: экзоэффекты при 359,4 и 350,6 °С связаны с выгоранием органической составляющей, входящей в состав продуктов пиролиза РТИ.

Эндоэффект при 403,2 °С обусловлен удалением физико-химической влаги; при 573,6 и 572,7 °С – модификационным переходом  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. Эндоэффекты при 768,7 и 752,9 °С связаны с разложением карбонатов магния, а при 855,3 и 824,7 °С – кристаллизацией аортита. При 1070,5 и 1048,0 °С эндоэффект вызван диссоциацией тенорита по реакции:



а при 1085,1 и 1071,2 °С – разложением куприта по реакции 2





**Рисунок 3 – Кривые ДСК глазурных композиций оптимальных составов**

Проведенные исследования в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных глазурных покрытий в промышленных условиях.

#### Литература

1. Булавин, А.В., Переработка отработанных автомобильных шин методом низкотемпературного пиролиза / А.В. Булавин, В.П. Пашкевич // Матеріали конференції «Охорона навколошнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. – Донецьк, 14–16 ап-реля 2004 г. –Донецьк: ДНТУ, 2004.– С.91–94.
2. Совместный пиролиз синтетических и природных полимеров как метод утилизации их отходов / В.И. Шарипов [и др.] // Тезисы докладов 9-й конференции «Деструкция и стабилизация полимеров». Тверской гос. техн. ун-т, 16–20 апреля 2001 г. – М., 2001. – С. 219–220.