

УДК 666.635:666.295

## МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Шиманская А.Н., младший научный сотрудник  
Краснова В.С., студентка гр. 9, V курс  
Научный руководитель: Левицкий И. А., д.т.н., профессор  
Учреждение образования «Белорусский государственный  
технологический университет»  
г. Минск

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 глазурей 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, %<sup>1</sup>: 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) при температуре  $(1198 \pm 2)$  °С в течение  $(50 \pm 2)$  мин в производ-

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %

ственных 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 MC-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 Wolpert Wilson Instruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Bruker (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 Regasus 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.

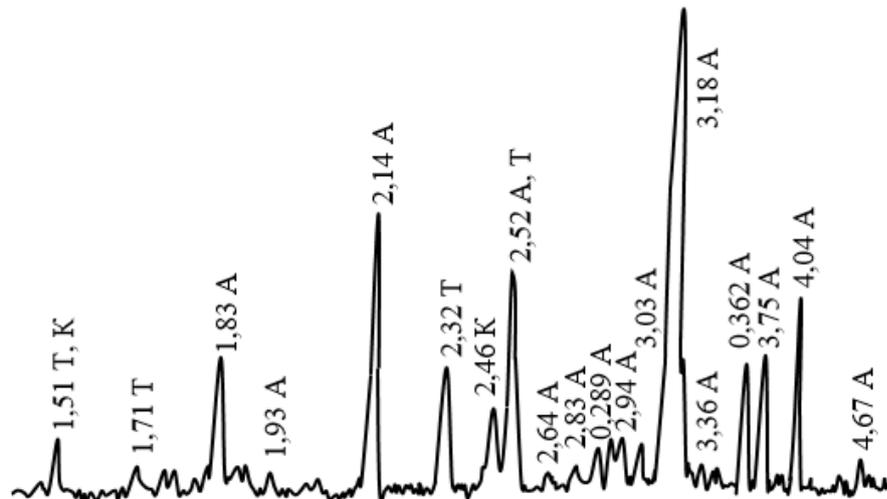
Таблица – Физико-химические свойства металлизированных глазурей

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, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	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 ( $(68,6–75,6) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ) и керамической основы ( $(75,0–80,0) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ), позволила получить бездефектные изделия.

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что в синтезированных глазурных покрытиях идентифицируются следующие кристаллические фазы: тенорит (CuO), анортит ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) и куприт (Cu<sub>2</sub>O) (рисунок 1).

Межплоскостные расстояния приведены в Å



A – анортит, T – тенорит, K – куприт

Рисунок 1 – 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 2.

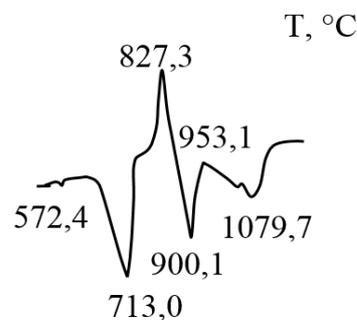


Рисунок 2 – ДСК глазурной композиции оптимального состава

В интервале температур 500–600 °С на кривой ДСК шихтовой композиции наблюдается эндотермический эффект, связанный с модификационным переходом  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -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.

#### **Список литературы:**

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. Пат. 15539 Республика Беларусь, МПК С 03С 8/12 (2006.01). Фриттованная составляющая глушеной глазури [Текст] / Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Позняк А. И., Шульгович Н. В. ; заявитель и патентообладатель учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». – № а 20101442 ; заявл. 07.10.2010 ; опубл. 28.02.2012, официальный бюллетень № 2. – С. 101.