

Иван Адамович ЛЕВИЦКИЙ,  
доктор технических наук,  
профессор,  
заведующий кафедрой  
"Технология стекла и керамики"  
Белорусского государственного  
технологического университета

Светлана Евгеньевна БАРАНЦЕВА,  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник кафедры  
"Технология стекла и керамики"  
Белорусского государственного  
технологического университета

Наталья Викторовна ШУЛЬГОВИЧ,  
аспирант кафедры  
"Технология стекла и керамики"  
Белорусского государственного  
технологического университета

## ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФРИТТОВАННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГЛАЗУРНОГО ПОКРЫТИЯ

### EFFECTS OF ZIRCONIUM DIOXIDE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF FRITTED GLAZE COATING

В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств и структуры фриттованной составляющей глазурных покрытий плиток для полов в зависимости от содержания  $ZrO_2$ . Установлено, что плавное уменьшение количества диоксида циркония от 8,5 % до полного его выведения приводит к снижению температуры синтеза стекла на (80–90) °С и начала его размягчения на (100–110) °С. Использование бесциркониевой фритты с пониженной температурой синтеза позволит сократить топливно-энергетические затраты в общем процессе производства востребованных в промышленном и гражданском строительстве износостойких плиток для полов.

This article presents the research results on physical and chemical properties and structure of the fritted component of the coating of floor tiles depending on the  $ZrO_2$  content. It has been established that a gradual decrease in the amount of zirconium dioxide from 8.5 % to its complete withdrawal leads to reducing the glass synthesis temperature by (80–90) °C and glass-softening temperature by (100–110) °C. The usage of the non-zirconium frit with the reduced synthesis temperature suggests reduced energy costs in the production of wear resistant floor tiles needed in industrial construction and civil engineering.

#### ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование в строительстве керамических плиток для полов непосредственно связано с применением глазурных покрытий, обладающих повышенной износостойкостью, что особенно важно при настиле полов в помещениях с интенсивным движением людских потоков (входные группы, вестибюли, холлы, торговые залы и др.).

При производстве износостойких плиток на существующих поточно-конвейерных линиях в основном используются глазурные полуфриттованные глазури, в которых полностью успевают пройти процессы силикато- и стеклообразования при скоростном обжиге в течение (45±2) мин. Они предохраняют керамические плитки от загрязнений, защищают от воздействия влаги и моющих средств, улучшают термическую, механическую прочность и придают декоративно-эстетические свойства.

Для получения стеклокристаллических покрытий по вышеуказанной технологии в сырьевой композиции необходимо применять фриттованную составляющую. Фриттование позволяет максимально усреднить исходный состав стекла и обеспечивает однородную структуру будущего покрытия. Гранулирование расплава путем резкого охлаждения позволяет зафиксировать микроструктуру стекла, в котором сохраняются микрообласти с определенной упорядоченностью, ликвационные неоднородности и, возможно, малочисленные кристаллические образования, которые впоследствии могут слу-

жить центрами кристаллизации при формировании стеклокристаллических покрытий, включающих стекловидную и кристаллические фазы [1].

В основе выбора состава стеклофазы лежат ее термодинамические характеристики, непосредственно определяемые химическим составом. В стеклокристаллическом покрытии основная роль стекловидной фазы заключается в цементировании кристаллических фаз, что обеспечивает прочность композиции. Поэтому при изучении структурных характеристик, степени заглушенности и физико-химических свойств покрытий следует уделить внимание как стекловидной составляющей, так и кристаллической [1], образующейся при обжиге, причем ее оптимальное количество должно составлять 30 %–35 % [2].

Свойства стеклокристаллических покрытий, такие как температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), микротвердость и химическая устойчивость, зависят от количества и химического состава остаточной стеклофазы. В работе [3] отмечено, что свойства стеклокристаллических композиций зависят от соотношения кристаллической и аморфной фаз, а рост кристаллов в стекле вызывает закономерное изменение объема и состава остаточной стеклофазы. Если остаточная стеклофаза не в состоянии подавить результирующие напряжения вязкого течения из-за неудовлетворительных вязкостных характеристик, в материале могут возникнуть микротрещины, для предупреждения образования которых служат оксиды ( $B_2O_3$ , CaO,  $Na_2O$  и др.), способные снизить вязкость фриттованной

\* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание.

Таблица 1. Технологические и физико-химические свойства экспериментальных фритт

Свойства	Индекс фритты и содержание $ZrO_2$ , %				
	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5
	8,5	6,5	4,5	2,5	0
Температура варки стекла, °С	1500±10	1470±10	1440±10	1420±10	1420±10
Визуальная оценка качества стекла	Стекло вязкое с частицами непровара	Стекло вязкое с частицами непровара	Стекло менее вязкое по сравнению с Ф1 и Ф2, однородное	Стекло прозрачное, однородное	Стекло прозрачное, однородное
Температура начала размягчения, °С	750	750	740	660	660
Микротвердость, МПа	5500	5300	5250	5150	5100
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} K^{-1}$	61,15	61,20	61,35	61,40	61,60

составляющей без ущерба для последующих процессов кристаллизации при формировании покрытия.

Из литературы известно [4, 5], что одним из наиболее эффективных глушителей является диоксид циркония, который вводится цирконом или его разновидностями. При этом введение возможно либо непосредственно как компонент шихты фриттованной составляющей, либо как компонент сырьевой композиции глазурного покрытия. Однако использование тугоплавкого циркона приводит к повышению температуры синтеза фритты до 1550 °С–1560 °С, а также нередко повышает температуру обжига глазури.

#### ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью настоящей работы является синтез фритт, содержащих различное количество  $ZrO_2$ , и выявление их роли в процессе получения высокоизносостойких полуфриттованных стеклокристаллических глазурей.

Ранее проведенные исследования по получению полуфриттованных стеклокристаллических покрытий [6] были осуществлены с использованием цирконийсодержащей фритты системы  $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O$ . Эта фритта взята авторами статьи за основу с присвоением индекса Ф1, причем содержание диоксида циркония в ней составляло 8,5%. Выбор данной системы обусловлен необходимостью обеспечения повышенной твердости глазурных покрытий, чему способствуют содержащиеся в ней оксиды циркония, алюминия, кальция, кремния и магния [7].

Сырьевые композиции для получения фритт состояли из традиционных компонентов: доломита, каолина, кварцевого песка, борной кислоты, мела, кальцинированной соды и поташа, а для введения диоксида циркония использовался циркобит ( $ZrSiO_4$ ) марки MO (Италия), содержащий, %:  $SiO_2$  — 32,37;  $Al_2O_3$  — 1,54;  $ZrO_2$  — 65,44 и имеющий удельную поверхность 1,3–1,4 м<sup>2</sup>/г.

Синтез фритт проводился в температурном интервале 1500 °С–1420 °С с выдержкой в течение 1 ч, расплав сливался в воду для получения стеклогранулята с целью повышения размолоспособности. Было синтезировано пять составов фритт, в которых с шагом варьирования 2,5% уменьшалось содержание  $ZrO_2$  от 8,5% до его полного выведения.

В полуфриттованных глушеных глазурях процесс кристаллизации, как указывалось выше, непосред-

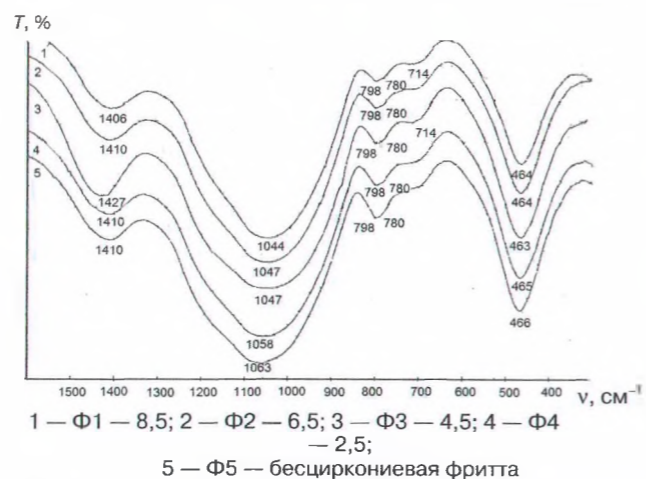


Рис. 1. ИК-спектры поглощения экспериментальных фритт, содержащих  $ZrO_2$ , мас. %

ственно связан как с фриттованной составляющей, так и с нефриттованной. Поэтому синтезируемые фритты исследовались комплексным методом, включающим изучение технологических характеристик и физико-химических свойств, структуры и фазового состава методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

ИК-спектроскопическое исследование выполнялось на приборе Specord-IR-75 в диапазоне 400–1500 см<sup>-1</sup>. Микроструктура и химический состав образцов исследовались сканирующей электронной микроскопией, оснащенной микрозондовым анализом на приборе JEOL JSM 5610-LV (Япония) при увеличении 1000 крат. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия). Запись производилась в интервале углов  $2\theta$  от 5° до 80° с шагом 0,1°, для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comite on Powder Diffraction Standarts, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы Bruker.

Технологические и физико-химические свойства экспериментальных фритт приведены в таблице 1.

Стеклофритты Ф1 и Ф2 имеют включения из сгруппированных кристаллических образований, которые согласно данным электронно-микроскопического анализа обладают следующим химическим составом, %:  $SiO_2$  — 9,08;  $ZrO_2$  — 87,63;  $Al_2O_3$  — 3,29, причем явное уменьшение их количества наблюдается у образца Ф2. Стекла

Ф3–Ф5 — прозрачные, однородные; наиболее технологичным является стекло Ф5.

Температура начала размягчения стеклофритты и ее микротвердость непосредственно связаны со структурными характеристиками и зависят от числа нестиковых связей, силы связи "катион-анион" и других структурных параметров [4]. Из данных таблицы 1 видно, что температура начала размягчения синтезированных фритт и микротвердость зависят от содержания диоксида циркония, постепенно снижаясь с его уменьшением от 750 °С до 660 °С и от 5500 до 5100 МПа соответственно, а показатели ТКЛР практически остаются неизменными и составляют  $(61,1-61,6) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Установлено, что присутствие диоксида циркония в вышеуказанных количествах оказывает наиболее существенное влияние лишь на температуру начала размягчения.

Исследование структуры цирконийсодержащих фритт методом инфракрасной спектроскопии (рис. 1) показало, что значительных отличий в характере спектров поглощения не наблюдается, поскольку в исследуемых стеклах присутствуют однотипные структурные группировки:  $[SiO_4]$ ,  $[BO_3]$ , и  $[AlO_4]$ .

Полоса поглощения в высокочастотной области спектра при 1400 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к трехкоординированному иону бора в комплексах из групп  $[BO_3]$ . Полоса поглощения в области 1063–1044 см<sup>-1</sup> относится к кремнекислородным группировкам  $[SiO_4]$  слоистого типа. Поглощение в области 700–800 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии симметричных валентных колебаний связи Si–O–Si и Al<sup>IV</sup>–O. Полоса при 465 см<sup>-1</sup> обусловлена деформационными колебаниями связи Si–O–Si. Основная полоса поглощения в области 1063–1044 см<sup>-1</sup> на всех спектрах практически не изменяет своего положения с уменьшением содержания  $ZrO_2$  в составах фритт. Такая стабильность может быть объяснена тем, что в исследуемых фриттах  $ZrO_2$  практически не изменяет степени полимеризации кремнекислородного каркаса.

Для оценки поведения фриттованной составляющей в процессе получения стеклокристаллических покрытий представляло интерес изучение их структуры при термообработке с выдержкой в течение 20 мин на температурных экспозициях 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С и 1200 °С, результаты которого приведены на рис. 2.

Визуальная характеристика продуктов термообработки фритт свидетельствует о том, что в интервале

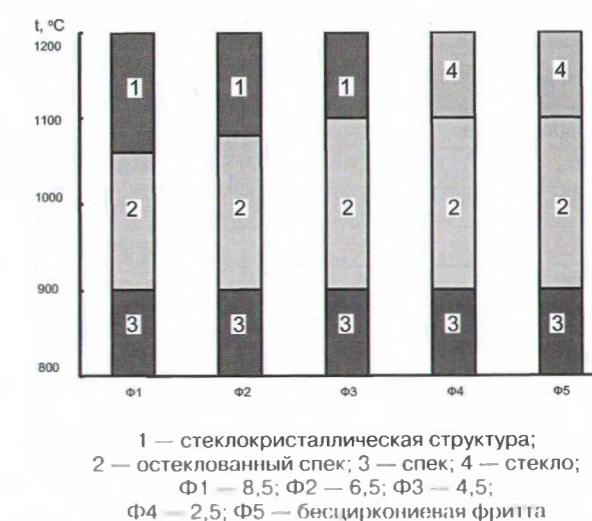


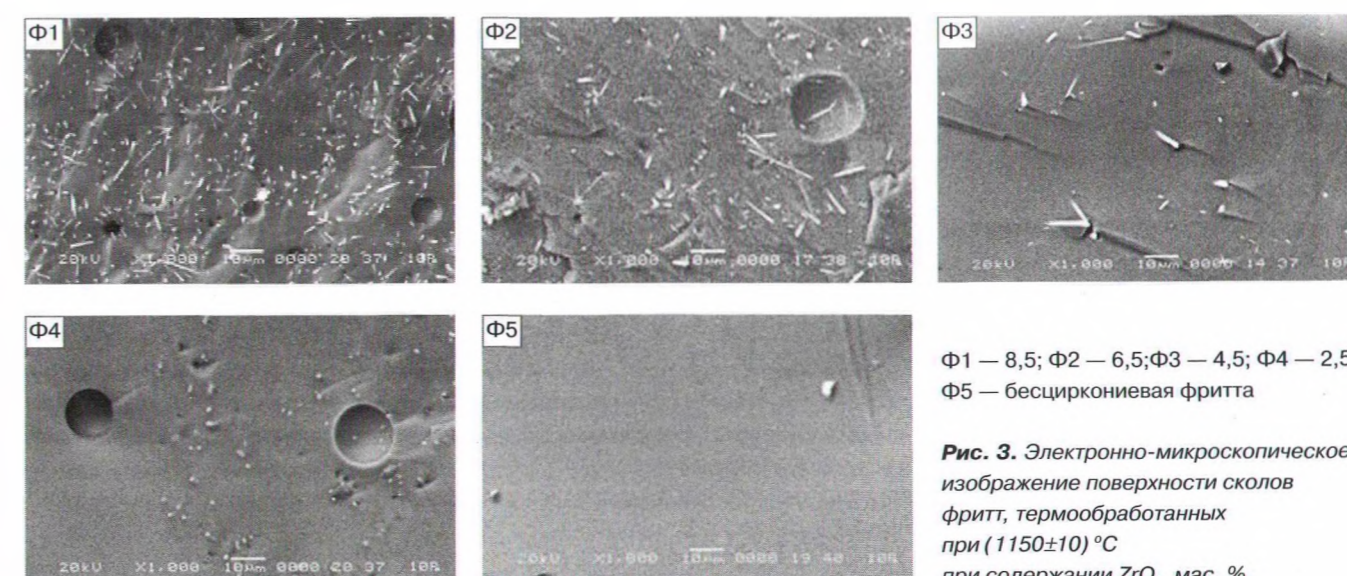
Рис. 2. Визуальная оценка поведения при нагревании тонкопородных проб фритт, содержащих  $ZrO_2$ , мас. %

температур 800 °С–900 °С они представляют собой неплотные спеки, поскольку температура начала размягчения стекла составляет 750 °С–660 °С. По мере повышения температуры термообработки количество жидкой фазы увеличивается, и в интервале температур 900 °С–1100 °С образцы представляют собой прочные остеклованные спеки. Дальнейшее увеличение температуры приводит к формированию стеклокристаллической структуры у образцов фритт Ф1, Ф2 и Ф3, причем по мере уменьшения количества  $ZrO_2$  (8,5→6,5→4,5) ее интервал соответственно сужается от 140 °С до 100 °С, что отчетливо видно из диаграммы, приведенной на рис. 2.

Содержание  $ZrO_2$  в количестве 2,5% (состав Ф4) не обеспечивает глушения, а полное выведение диоксида циркония приводит к образованию прозрачного стекла в температурном интервале 1100 °С–1200 °С.

Особый интерес представляло изучение структуры фритт, термообработанных при температуре  $(1150 \pm 10) ^\circ C$ , поскольку в производственных условиях получение полуфриттованных глазурных покрытий проводится скоростным обжигом при данной температуре. Исследование осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии, результаты которого приведены на рис. 3.

Из представленного рис. 3 можно предположить, что степень кристалличности фритт Ф1 и Ф2 составляет



Ф1 — 8,5; Ф2 — 6,5; Ф3 — 4,5; Ф4 — 2,5; Ф5 — бесциркониевая фритта

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов фритт, термообработанных при  $(1150 \pm 10) ^\circ C$  при содержании  $ZrO_2$ , мас. %

Таблица 2. Фазовый состав фритт

Номер фритты	Содержание $ZrO_2$ , %	Фазовый состав термообработанной фритты	Интенсивность характеристического максимума $ZrSiO_4$ (03300 нм), %
Ф1 [6]	8,5	Циркон ( $ZrSiO_4$ )	64
Ф2	6,5	Циркон ( $ZrSiO_4$ )	49
Ф3	4,5	Циркон ( $ZrSiO_4$ )	33
Ф4	2,5	Рентгеноаморфна	Отсутствует
Ф5	0	Рентгеноаморфна	Отсутствует

около 30 %–40 %. Максимальный размер кристаллических образований по длине — до 10 мкм, минимальный — 1 мкм. Они представляют собой сростки в виде двойников и звездочек. Это подтверждает вывод, что диоксид циркония не полностью растворяется в стекле Ф1 и Ф2, частично присутствуя в виде не проварившихся образований, дополнително способствующих кристаллизации циркона и, соответственно, процессу кристаллизации. Во фритте Ф3 количество кристаллических образований составляет около 3 %. Наблюдаются либо единичные кристаллы, либо их сростки длиной 8,0 мкм, шириной около 1,0–1,5 мкм. Во фритте Ф4 отмечены лишь единичные кристаллические образования, по габитусу преимущественно изометричные, размер их составляет от 0,1 до 1,0 мкм. Фритта Ф5 представляет собой прозрачное однородное стекло, в котором при термообработке кристаллизации вообще не происходит. Практически образцы всех стеклофритт имеют сферические газообразные включения размерами 0,5–1,5 мкм.

Локальным микросондовым анализом кристаллических образований термообработанных фритт определено, что их состав приближается к стехиометрическому  $ZrSiO_4$ , %:  $ZrO_2$  — 62,7;  $SiO_2$  — 30,21; ( $Al_2O_3 + RO + R_2O$ ) — 7,09. Это свидетельствует о том, что в стеклах изучаемой системы  $SiO_2$ – $ZrO_2$ – $Al_2O_3$ – $B_2O_3$ – $CaO$ – $MgO$ – $Na_2O$ – $K_2O$  при термообработке происходит вторичная кристаллизация циркона из расплава.

Таким образом, отчетливо прослеживается влияние диоксида циркония на процессы структурообразования, происходящие при нагревании. Исходная фритта имеет двухфазную структуру, представленную кристаллической фазой и аморфным стеклом, а кристалличес-

кие образования по морфологии и габитусу соответствуют кристаллам циркона.

Результаты рентгенофазового анализа фритт (таблица 2), термообработанных при температуре  $(1150 \pm 10)^\circ C$ , коррелируют с данными электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Таким образом, последовательное уменьшение содержания диоксида циркония сопряжено с изменением количества кристаллической и стекловидной фаз в продуктах термообработки фритт. Ослабление кристаллизационных процессов и одновременное увеличение количества стекловидной фазы происходят в ряду Ф1→Ф2→Ф3→Ф4→Ф5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 В результате проведенных исследований установлено, что наиболее существенное влияние диоксид циркония оказывает на температуру синтеза стеклофритт и начала их размягчения, в то время как значения микротвердости и температурного коэффициента линейного расширения изменяются в небольших пределах. Использование бесциркониевой фритты с пониженной температурой синтеза при получении полужитованных покрытий плиток для полов позволит сократить топливно-энергетические затраты в общем процессе получения изделий.
- 2 Дальнейшие исследования будут посвящены синтезу глушенных покрытий, в сырьевых композициях которых количество фриттованной составляющей намечается снижать до минимально возможного без ущерба для процесса глазурирования и формирования стеклокристаллической структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисачук, Г. В. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г. В. Лисачук [и др.]. — Харьков: НТУ "ХПИ", 2008. — 480 с.
2. Безбородов, М. А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол / М. А. Безбородов. — Минск: Наука и техника, 1981. — 248 с.
3. Тыкачинский, И. Д. Зависимость свойств пироксеновых стеклокристаллических материалов от фазового состава и структуры / И. Д. Тыкачинский, К. С. Яралова, Г. В. Катаева // Промышленность Армении. — 1970. — № 3. — С. 12–15.
4. Левицкий, И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики / И. А. Левицкий. — Минск: БГТУ, 1999. — 395 с.
5. Штейнберг, Ю. Г. Стекловидные покрытия по керамике / Ю. Г. Штейнберг. — Л.: Стройиздат, 1978. — 200 с.
6. Левицкий, И. А. Особенности структуро- и фазообразования в цирконийсодержащих фриттах и глазурих / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, Н. В. Мазура // Стекло и керамика. — 2009. — № 7. — С. 25–28.
7. Опалейчук, Л. С. Износостойкие глазури / Л. С. Опалейчук, Р. С. Кривошеева // Стекло и керамика. — 1983. — № 4. — С. 6–8.

Статья поступила в редакцию 22.09.2010.