

И. А. Левицкий, профессор; С. Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник; Н. В. Мазура, ассистент;  
В. Г. Лугин, зав. НИЛ ФХМИ; В. М. Кононович, мл. науч. сотрудник

## ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

These are the test results of the formation peculiarities of semifritted wear-resistant zirconium ceramic flooring tile with high degree of opacification. On the basis of the study of structure- and phase formation frit, which is a component of glaze batch and a raw composition with its use in the course of heat treatment, it was proved that the directed process of formation glass ceramic coverings with the set complex of physico-mechanical and decorative and aesthetic characteristics is directly connected with the qualitative and quantitative structure of crystal and vitreous phases under formation. Besides the contents of the glass phase depends on the kind and quantity of the frit in raw composition.

**Введение.** Современные технологии производства различных видов строительной керамики, в частности плиток для полов, к которым предъявляются особые требования по износостойкости, включают в себя применение покрытий, с помощью которых можно изменить не только декоративно-эстетические характеристики, но и комплекс физико-химических свойств. Такого рода покрытия, как правило, представляют собой стеклокристаллические композиции, где основная часть результирующих свойств изделия обеспечивается за счет формирующейся в процессе термообработки кристаллической фазы или комплекса фаз, равномерно распределенных в стекломатрице и имеющих микронные размеры [1].

Рассматривая формирование стеклокристаллических покрытий, следует отметить различную роль стеклофазы в получении композиционных и стеклокристаллических покрытий, синтезируемых методом направленной кристаллизации [1]. Поскольку в первом случае стеклофаза выполняет функцию химически инертного матрицеобразователя, выбор ее состава осуществляется исходя из физических характеристик стеклофазы (температуры плавления, поверхностного натяжения, вязкости, смачивающей способности) по отношению к кристаллическому наполнителю.

Во втором случае в основе выбора состава стеклофазы лежат ее термодинамические параметры, непосредственно определяемые химическим составом. В выбранной стеклокристаллической композиции стеклофаза формируется по остаточному принципу, что значительно затрудняет возможность определения степени ее участия в формировании эксплуатационных свойств покрытий. Таким образом, фактором, определяющим необходимые свойства покрытий, становится кристаллическая фаза задаваемого состава. Такие свойства глазурей, как белизна, заглущенность, прочность и др., определяются количеством кристаллической фазы, образующейся в период обжига.

Глазурные покрытия по керамике совмещают в себе целый комплекс разнообразных свойств,

что обуславливает их многокомпонентность. Необходимые технологические условия, точное соблюдение которых будет в значительной степени влиять на воспроизводимость фазового состава, позволяют осуществить направленное формирование глазурного стеклокристаллического износостойкого покрытия.

**Основная часть.** Целью настоящей работы являлось получение цирконийсодержащих износостойких полуфриттованных матовых покрытий плиток для полов, которые могут использоваться в местах с интенсивным движением людского потока и, соответственно, работать в условиях повышенного абразивного воздействия. В этом плане стеклокристаллические матовые глушевые покрытия представляются наиболее перспективными.

Как известно [2], циркониевые соединения в виде диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) и циркона ( $ZrSiO_4$ ) позволяют получить термически и механически устойчивые глазури с высокой степенью глущения независимо от температуры обжига. Глушающее действие соединений циркония обусловлено их ограниченной растворимостью в расплавах различных по составу стекол, а также способностью вторично выкристаллизовываться из расплава при его охлаждении или образовывать с другими компонентами стекол новые соединения. Циркон является наиболее эффективным глушителем, позволяющим получать качественные покрытия для различных видов керамики. Он обеспечивает устойчивое глущение независимо от окислительно-восстановительных условий синтеза и высокую степень заглущенности покрытий со структурой, близкой к стеклокристаллической, что в свою очередь обуславливает их высокие физико-химические свойства [3, 4].

Вышеуказанное явилось критерием выбора системы  $SiO_2 - ZrO_2 - RO + (R_2O, Al_2O_3, B_2O_3)$ , где  $RO - CaO, MgO; R_2O - Na_2O, K_2O$  для синтеза фритт, которые были использованы в качестве составляющей глазурной шихты для получения стеклокристаллических покрытий. Увеличение износостойкости будущей полуфриттованной

глазури может быть достигнуто за счет формирования таких кристаллических фаз, как циркон, диопсид, корунд, анортит.

При проектировании составов фритт, с учетом расчетного кислородного числа  $R = O / (Si + 0,25Al)$ , которое для пироксенов составляет 2,9–3,1 [5], предполагалось, что при их термообработке будет формироваться достаточное количество диопсида, который, наряду с вышеуказанными кристаллическими фазами, улучшит показатели физико-химических и декоративно-эстетических свойств покрытий.

На рис. 1 приведены составы экспериментальных стекол, у которых количество  $SiO_2$  находилось в пределах 50–60%;  $ZrO_2$  – 7,5–22,5 и  $RO$  – 12,5–27,5%. Суммарное количество ( $Al_2O_3 + R_2O + B_2O_3$ ) оставалось постоянным и составляло 15% (здесь и далее по тексту приведено массовое содержание) [6].

Анализ данных, приведенных на рис. 1, позволил сделать вывод, что, с одной стороны, наблюдается тенденция повышения степени заглущенности по мере увеличения содержания диоксида циркония от 7,5 до 22,5% и, с другой, – склонность к значительному снижению вязкости с ростом количества оксида кальция (рис. 1), что согласуется с данными [6] о зависимости вышеуказанных характеристик от содержания  $ZrO_2$  и  $CaO$  в стеклах.

Наиболее перспективными для получения фритт, как компонента сырьевых композиций покрытий, являются составы П4, П5 и П6, кото-

рые имеют значения кислородного числа 3,04; 3,00 и 2,99 соответственно, что будет способствовать формированию диопсидоподобной кристаллической фазы при обжиге глазурных покрытий.

Указанные составы содержат идентичное количество  $SiO_2$  (55%), постоянное содержание  $Al_2O_3$  (5%), что сохраняет в формуле  $R = O / (Si + 0,25Al)$  постоянные числовые значения знаменателя, а величина числителя изменяется не столь значительно из-за близкой вариативности количеств  $RO$  и  $ZrO_2$ , которые при переходе от состава П4 к П6 обеспечивают практически одинаковое суммарное содержание кислорода.

Исходя из того, что содержание  $ZrO_2$  должно, с одной стороны, обеспечивать необходимую степень заглущенности покрытия и не увеличивать температуру варки фритты, с другой, для дальнейших исследований выбран состав П5.

Фритта П5 подвергалась многопозиционной термической обработке в температурном интервале 900–1200°C при сравнительном изучении структуры и фазового состава с выдержкой на температурных экспозициях 900, 1000, 1100, 1150 и 1200°C в течение 20 мин.

Рентгенограммы синтезированных материалов снимались на рентгеновском дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Comitie on Powder Diffraction Standards (2003) и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker».

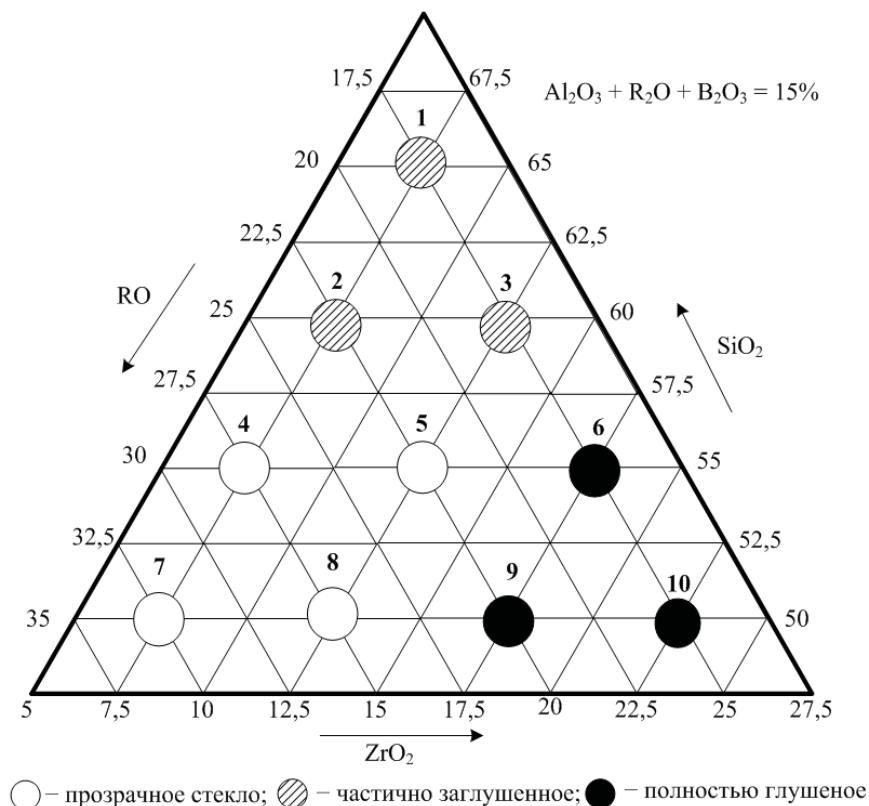


Рис. 1. Область исследованных фритт серии П

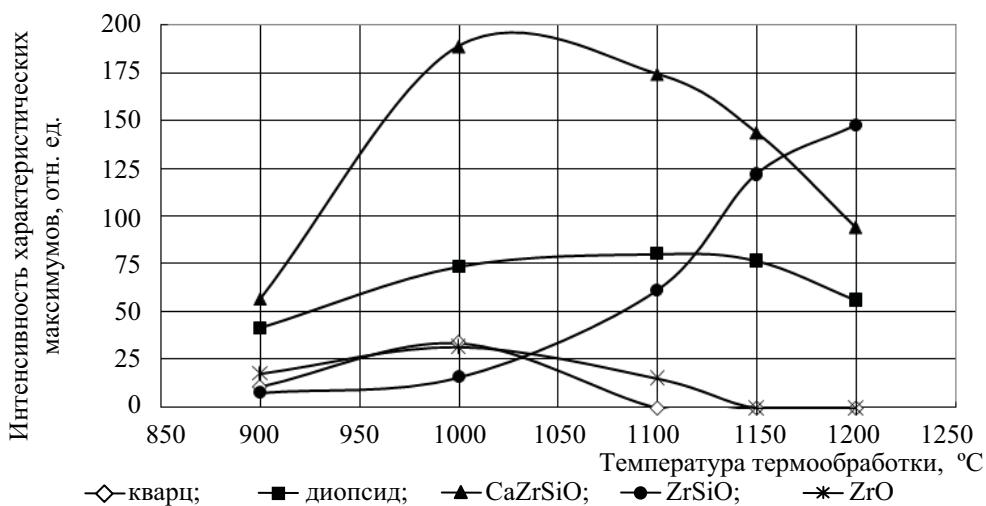


Рис. 2. Фазообразование в процессе термообработки цирконийсодержащей фритты П5

На рис. 2 приведены результаты изучения фазообразования в цирконийсодержащей фритте П5 при термообработке, полученные на основе анализа изменения интенсивности основных характеристических максимумов формирующихся фаз.

Так, при 900°C диагностируется пять кристаллических фаз: судя по относительной интенсивности соответствующих характеристических максимумов, в небольших количествах присутствуют  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ , тетрагональный  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrSiO}_4$ ; отмечено присутствие диопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) и твердого раствора типа  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ . В температурном интервале 900–1000°C отмечен некоторый рост интенсивности максимумов  $\alpha$ -кварца,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , при этом резко возрастает интенсивность дифракционного максимума, отнесенного к  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ .

Интервал 1000–1100°C характеризуется некоторым плавным уменьшением интенсивности максимумов  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ , таким же плавным возрастанием интенсивности максимумов  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , довольно ощутимым подъемом кривой, соответствующей интенсивности  $\text{ZrSiO}_4$ . В этом интервале уменьшается количество  $\alpha$ -кварца и тетрагонального бадделеита, максимумы которых к 1100°C полностью исчезают, что свидетельствует о нестабильности этих фаз, связанной с нарастающим эффектом формирования циркона. Интервал 1100–1200°C сопровождается дальнейшим крутым ростом интенсивности максимумов циркона, резким спадом отрезка кривой, соответствующей интенсивности максимумов  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$  и незначительным изменением максимумов диопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ).

Особый интерес представляет температурная экспозиция 1150°C, которая практически соответствует оптимальной температуре обжига плиток для полов на ОАО «Керамин», составляющей  $(1160 \pm 5)$ °C. Установлено, что при

термообработке при 1150°C в закристаллизованном образце глушение обеспечивается присутствием трех кристаллических фаз: циркона, диопсида и твердого раствора типа  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ . Содержание  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$  приблизительно одинаково, в меньшем количестве присутствует  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .

По внешнему виду образцы уже при 900°C имеют довольно значительное количество стекловидной фазы, представляя собой непрозрачный спек белого с голубым оттенком цвета; при 1000°C – это уже белый глущеный монолит, что, судя по рис. 2, обеспечивается очень интенсивным формированием фазы  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ; при 1100°C образец имеет почти стеклокристаллическую структуру; а при 1150°C она становится более совершенной, однородной, что объясняется рациональным сочетанием в продукте кристаллизации количеств циркона, кальцийциркониевого силиката и диопсида. При 1250°C структура образца не претерпевает значительных изменений, однако стекловидной фазы становится больше, что, соответственно, увеличивает блеск не только на поверхности, но и на изломе образца.

Конкретизация процессов фазообразования и, особенно, структурообразования, подтверждается данными электронно-микроскопического исследования с локальным микрозондовым определением химического состава как матрицеобразователя – стекловидной фазы, так и кристаллических фаз, обеспечивающих активное глушение глазури.

Целью следующего этапа исследования являлась разработка составов износостойких глазурей с использованием фритты П5 в качестве компонента сырьевой композиции с заданным комплексом физико-механических свойств и декоративно-эстетических характеристик.

Составы сырьевых композиций, включающие доломит, пегматит, фритту и остальные

компоненты (кварцевый песок, каолин, глиноzem, циркобит, цинковые белила, волластонит, глину огнеупорную, суммарное количество которых сохранялось постоянным и составляло 35%), а также оценочные визуальные характеристики полученных глазурных покрытий представлены на рис. 3.

На рис. 3 видно, что покрытия с шелковистой матовой фактурой формируются в достаточно ограниченной области составов сырьевых композиций при следующем содержании основных компонентов, %: пегматит – 30,0–35,0; доломит – 12,5–17,5; фритта – 17,5–22,5. Замечено, что образование каменистой структуры с легко пачкающейся поверхностью и несколько сниженной белизной обусловлено количеством доломита (30%), и даже при увеличении содержания фритты в ряду составов НП15 → НП10 → НП6 → НП3 → НП1 не происходит формирования шелковистой поверхности. Это же наблюдается и в ряду составов НП14 → НП9 → НП5 → НП2 (содержание доломита 27,5%).

Согласно требованиям нормативно-технической документации декоративные покрытия плиток для полов должны иметь комплекс физико-химических и декоративно-эстетических характеристик, позволяющих эксплуатировать их в местах с интенсивным движением людского потока. Особые требования предъявляются к износостойчивости, т. е. сопротивлению абразивному воздействию.

В комплекс определяемых свойств входили: блеск, белизна, микротвердость и ТКЛР.

В исследованной области формирования качественных покрытий показатели свойств

находятся в широком интервале. Так, значения блеска покрытий составляют 15–25%, белизы – 69–84%, микротвердости – 370–8100 МПа, ТКЛР –  $(63,0–76,0) \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>, поэтому детальное изучение структурно-фазовых превращений в покрытиях при обжиге, установление рационального соотношения кристаллических фаз в сочетании с определением химического состава матрицеобразователя – стекловидной фазы позволили обоснованно подойти к выбору оптимального состава разрабатываемых стеклокристаллических покрытий.

Оценка фактуры покрытий и анализ показателей вышеуказанных свойств позволил считать наиболее перспективным состав НП8, обладающий следующими характеристиками:

• температура обжига, °C	1160±5
• фактура покрытия	матовая шелковистая
• блеск, %	25
• белизна, %	84
• микротвердость, МПа	8100
• твердость по Моосу	6–7
• ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , К <sup>-1</sup>	76,6
• степень износостойкости	3
• термостойкость, °C	125

На рис. 4 приведены результаты изучения фазообразования в сырьевой композиции полуфриттованного покрытия НП8 в процессе его термообработки. По сравнению с фазообразованием во фритте П5 в аналогичном температурном режиме исследования у покрытия оно происходит по-иному и в связи с этим может быть представлено условно тремя стадиями:

- 1 – интервал «исходная смесь – 900°C»;
- 2 – 900–1150°C;
- 3 – 1150–1200°C.

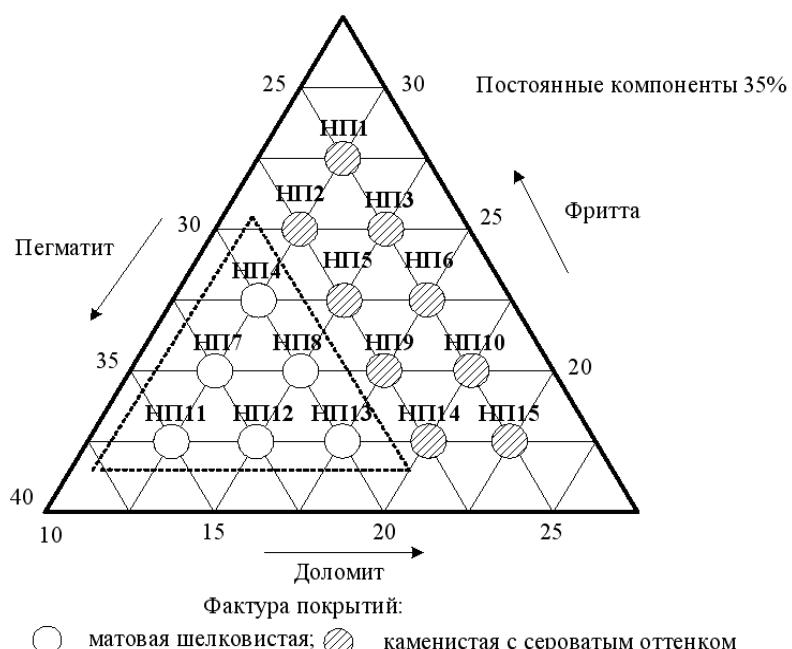


Рис. 3. Сырьевые композиции полуфриттованных глазурей и фактура полученных покрытий

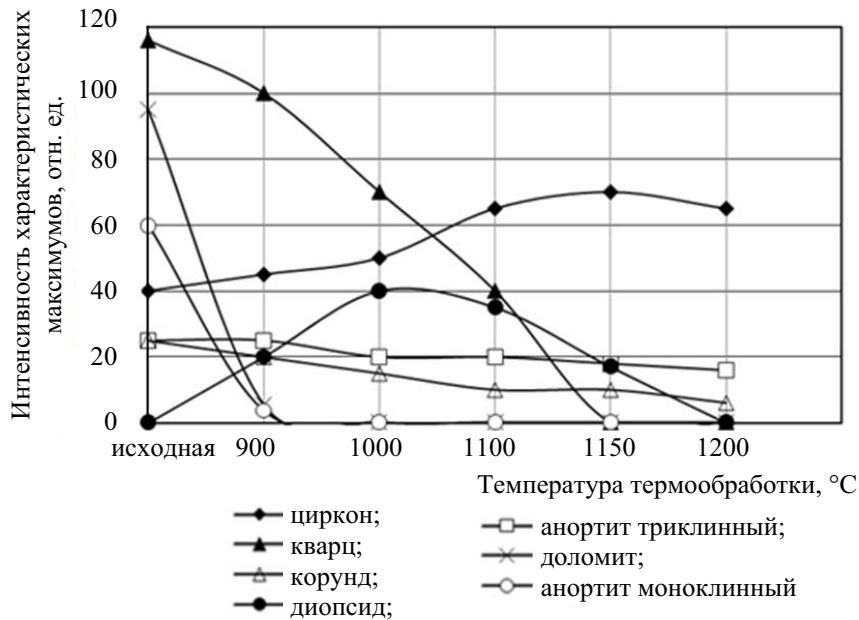


Рис. 4. Фазообразование в процессе термообработки сырьевой композиции НП8

В вышеприведенных температурных интервалах происходят наиболее характерные изменения структуры и фазового состава, что позволяет получить информацию, уточняющую температурно-временные параметры синтеза покрытий, и в комплексе выявить критериальные факторы для обеспечения направленного процесса формирования стеклокристаллического покрытия с заданным комплексом физико-механических свойств и декоративно-эстетических характеристик.

В исходной композиции диагностируется доломит, циркон, анортит моноклинный и триклинический, кварц, что связано с наличием этих минералов в сырье. При нагревании до 900°C происходит разложение карбонатов кальция и магния и перекристаллизация моноклинного анортита, что создает условия для формирования новых кристаллических фаз – диопсида и  $\alpha$ -корунда в присутствии более устойчивого триклинического анортита и значительного количества кварца.

Температурный интервал 1150–1200°C характеризуется дальнейшей перекристаллизацией и увеличением количества стекловидной фазы, повышающей блеск поверхности, что является нежелательным для синтезируемых покрытий матовой фактуры.

Температурный интервал 900–1150°C характеризуется существенным увеличением количества  $ZrSiO_4$ , что усиливается кристаллизационными процессами во фритте в рассматриваемом интервале (рис. 2), при этом резко изменяется интенсивность характеристических максимумов циркона. Интенсивность максимумов диопсида до 1100°C увеличивается, затем уменьшается, при этом интенсивность максимумов триклинического анортита и  $\alpha$ -корунда не претерпевает значительных изменений. Резкое

уменьшение количества кварца вплоть до полного исчезновения его дифракционного максимума наблюдается при 1150°C. Таким образом, при оптимальной температуре обжига фазовый состав покрытия представлен преимущественно цирконом ( $ZrSiO_4$ ), триклиническим анортитом ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), корундом ( $\alpha-Al_2O_3$ ) и диопсидом ( $CaMgSi_2O_6$ ). Качественный состав и количественное соотношение комплекса фаз обеспечивают необходимую степень кристаллизации и, как следствие, высокие показатели физико-химических свойств.

Электронно-микроскопическое исследование выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV оснащенного системой локального микрозондового химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Изображения получены с реальной поверхности скола образца при увеличении в 1000 раз.

На рис. 5 видны отличия в характере структуры фритты и полуфриттованного покрытия, полученного с ее использованием. Так, распределение кристаллической составляющей в стекловидном матрицеобразователе у термообработанной фритты является менее равномерным и однородным, в то время как структура покрытия более плотная и однородная с кристаллическими образованиями меньших размеров (1–3 мкм) в основном циркона, что подтверждается микрозондовым локальным анализом химического состава кристалликов.

Различия в структуре фритты и покрытия обусловлены тем, что кристаллизация циркона в первом случае происходит из стекла, а во втором – усиливается присутствием циркона в сырьевой композиции полуфриттованного покрытия.

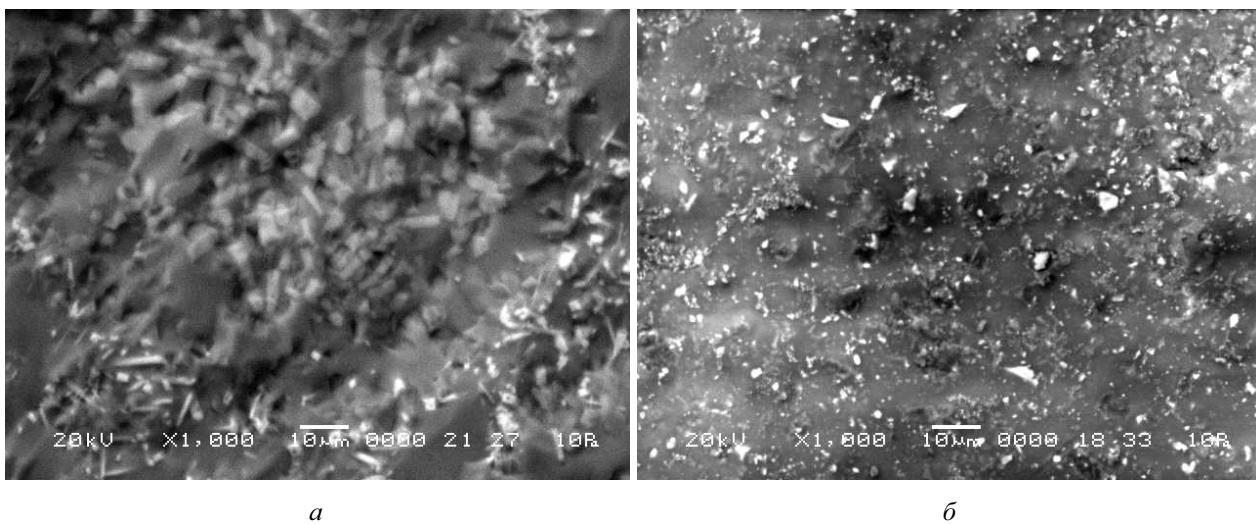


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение скола образов фритты П5 (а) и покрытия НП8 (б), термообработанных при температуре 1150°C

**Заключение.** На основании изучения структуро- и фазообразования фритты, являющейся компонентом глазурной шихты, и сырьевой композиции с ее использованием в процессе термообработки можно сделать вывод, что направленный процесс формирования стеклокристаллического покрытия с заданным комплексом физико-механических и декоративно-эстетических характеристик непосредственно связан с качественным и количественным составом образующихся кристаллических и стекловидной фаз, при этом содержание последней зависит от вида и количества фритты в сырьевой композиции.

Поскольку одним из факторов интенсификации процесса формирования покрытий является количество вводимой в сырьевую композицию фритты, оптимизировано ее содержание, которое составляет 20%, что на 2,5% меньше, чем в производственной композиции. Это позволит в случае организации производства керамической плитки для полов, декорированной разработанной полуфриттованной глазурью, сократить топливно-энергетические затраты при варке фритты за счет уменьшения ее количества.

Испытания в промышленных условиях на ОАО «Керамин» проводились на плитках, покрытых ангобом методом полива, затем наносился слой глазурного шликера НП8 толщиной 0,3 мм. После высушивания плитки подвергались скоростному высокотемпературному обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии RKS-1650 при температуре  $(1160 \pm 10)$  °C в течение  $(43 \pm 1)$  мин.

Полученное в производственных условиях покрытие НП8 характеризуется матовой шелковистой фактурой поверхности, достаточной белизной и высокой прочностью сцепления в системе «глазурь – керамика». Главным достоинством синтезированного полуфриттованного покрытия НП8 является высокая износостойкость (степень 3), что позволяет рекомендовать его для более масштабных испытаний.

#### Литература

- Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г. В. Лисачук [и др.]. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с.
- Грум-Гржимайло, О. С. Определение глущености глазури / О. С. Грум-Гржимайло, К. К. Квятковская, Л. М. Саватеева // Стекло и керамика. – 1976. – № 10. – С. 36.
- Носова, З. А. О механизме глущения глазурей цирконом и окисью олова / З. А. Носова // Стекло и керамика. – 1963. – № 6. – С. 22–26.
- Квятковская, К. К. Процесс кристаллизации циркона в глазурях / К. К. Квятковская, О. С. Грум-Гржимайло, В. С. Митрохин // Стекло и керамика. – 1974. – № 12. – С. 24–25.
- Павлушкин, Н. М. Основы технологии си-таллов: учеб. пособие / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1979. – 359 с.
- Глушеная глазурь: пат. 11672 Респ. Беларусь, МПК C 03 C 8/00 / И. А. Левицкий, В. С. Новиков; БГТУ. – № а 20071120; заявл. 13.09.07; опубл. 28.02.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 1. – С. 80.