

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛЛАСТОНИТА В СОСТАВЕ НЕФРИТТОВАННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Н. В. Мазура, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

Актуальная задача керамического производства — расширение сырьевой базы фарфоро-фаянсовой промышленности с одновременным повышением качества изделий. В связи с этим значительный интерес вызывает волластонит.

Рассматриваемый сырьевой материал представляет собой порошок белого цвета и относится к пироксеноидам, сложенным цепочками тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , основания которых даже приблизительно не располагаются в одной плоскости, а ориентированы по-разному таким образом, что наблюдается повторение в строении цепочки через каждый третий тетраэдр. Различают две модификационные формы волластонита —  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (псевдоволластонит) и  $\beta\text{-CaSiO}_3$  (собственно волластонит), которые тесно связаны друг с другом [1]. Псевдоволластонит кристаллизуется в псевдогексагональной сингонии, а волластонит — в триклинной. При температуре 1125 °С волластонит необратимо переходит в псевдоволластонит с незначительным изменением объема. Температура плавления его составляет 1540 °С, плотность  $\alpha$ -волластонита —  $3,09 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $\beta$ -волластонита —  $2,87 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Твердость по Моосу — 4,5–6,0. ТКЛР  $\alpha$ -волластонита —  $118 \times 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ ,  $\beta$ -волластонита —  $65 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Форма кристаллов волластонита игольчатая, встречаются также волокнистые и таблитчатые кристаллы [2].

Анализ литературных данных [2, 3] свидетельствует о том, что волластонит наиболее часто используется в производстве строительных материалов, в частности для изготовления облицовочных плиток. В зависимости от химического состава добавка волластонита может находиться в пределах от 15 до 65 %\*. Известно о его применении при производстве легкоплавких глазурей, что позволяет уменьшить содержание фритты до 20 % и, соответственно, снизить стоимость глазури. Однако сведений об использовании данного компонента в нефриттованных глазурях и его влиянии на свойства покрытий в литературе обнаружить не удалось.

Мы стремились по возможности восполнить пробел в систематическом исследовании физико-химических (блеск, белизна, ТКЛР, микротвердость) свойств покрытий и установить таким образом закономерности

между указанными свойствами и составами нефриттованной глазури для санитарных керамических изделий, изготавливаемых из фарфоровых масс.

Для исследований был выбран волластонитовый концентрат ВП-25 (далее — волластонит) по ТУ 5726-001-50889697-01, изготавливаемый ООО “Транс-Ресурс” (Россия). Усредненный химический состав волластонита (%): 50,00  $\text{SiO}_2$ , 0,16  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 45,20  $\text{CaO}$ , 0,61 п.п.п.

Рентгенофазовый анализ проб волластонитового концентрата показал, что он в основном представлен волластонитом, в незначительных количествах присутствует  $\alpha$ -кварц.

Волластонитовый концентрат вводили в количестве 5,5 % в ранее исследованные глазури серий с индексами 1, 2 и 3 [3], содержание циркосила в которых составляло 10,0, 12,5 и 15,0 %, с присвоением шифра сечениям соответственно 5, 6 и 7. Были использованы следующие материалы: белгородский мел, чупинский пегматит, новоселковский кварцевый песок, циркосил, огнеупорная глина “Гранитик-Веско”, глуховецкий каолин.

Глазурные шликеры готовили по традиционной для керамического производства технологии. Суспензии наносили на высушенный до остаточной влажности не более 1 % полуфабрикат санитарных керамических изделий с последующим обжигом в туннельной печи фирмы “Sasmi” в промышленных условиях ОАО “Керамин” в течение 22 ч с выдержкой 1,5 ч при максимальной температуре 1180–1200 °С. ТКЛР керамической основы составил  $57,7 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ .

Визуальная оценка обожженных образцов показала, что заглушенность покрытий повышалась по мере увеличения в шихте количества  $\text{ZrO}_2$  от 6,5 % (соответствует содержанию 10 % циркосила) до 7,88 % (15 % циркосила). Заглушенность глазурей определяли наиболее распространенным способом — путем измерения их белизны.

Блеск и белизну опытных образцов измеряли на фотоэлектрическом блескомере БФ-2.

Изучение влияния состава на блеск и белизну покрытий в исследуемых системах с целью определения оптимальной области проведено с помощью математического пакета обработки данных “Statistika”. Полученные результаты приведены на рис. 1 в виде линий

\* Здесь и далее — массовое содержание.

разных значений. Изменения белизны во всех исследуемых сериях аналогичны — ее рост наблюдается при увеличении количества мела за счет пропорционального уменьшения содержания пегматита и кварцевого песка. Изменение блеска покрытий происходит в противоположном направлении.

Сравнительный анализ покрытий трех серий позволяет сделать вывод о том, что в используемой системе компонентов оптимальным является сечение с содержанием 12,5 % циркосила, обеспечивающего сравнительно высокие значения как блеска (48 – 68 %), так и белизны (82 – 85 %) покрытий, против 41 – 52 и 78 – 83 % соответственно при содержании 10 % циркосила и 45 – 64 и 82 – 85 % при содержании 15 % циркосила.

Необходимое условие получения качественных покрытий для санитарной керамики — высокая степень белизны и блеска, для чего необходимо обеспечить равномерную кристаллизацию, причем размеры кристаллов не должны превышать определенного значения, чтобы предупредить формирование матовых поверхностей.

Определяющую роль на процесс кристаллизации оказывает вязкость образующегося глазурного расплава. При рассмотрении каждого сечения можно констатировать, что при равном содержании глушителя (циркосила) вязкость снижается по мере повышения содержания мела (CaO), обуславливающего увеличение количества немостиновых атомов кислорода и рост количества связей Ca – O, прочность которых в несколько раз уступает прочности связи Si – O. При этом CaO в большей степени снижает вязкость в области высоких температур и в меньшей — в области низких. В области высоких температур подвижность частиц велика, возникающие центры кристаллизации неустойчивы. С уменьшением температуры (процесс охлаждения) повышается стабильность центров, скорость зародышеобразования при этом резко возрастает. В результате из расплава при охлаждении происходит интенсивное выделение кристаллических фаз, в основном циркона, обуславливающих глушение глазури. Кроме того, следует отметить, что снижение вязкости глазурного расплава в температурной области кристаллизации может привести к развитию наряду с поверхностной также и объемной кристаллизации, что должно способствовать повышению степени заглушенности покрытий. Анализ блеска и белизны покрытий в сечениях, различающихся количеством циркосила, свидетельствует о том, что заглушенность покрытий повышается при увеличении содержания последнего от 10 до 15 %, а при 15%-ном содержании, по-видимому, растет не только количество кристаллической фазы, но и размеры кристаллов, что приводит к образованию в данном сечении наряду с блестящими также и полуматовых поверхностей. Ион циркония благодаря сравнительно высокой величине заряда (+4) и небольшому радиусу (0,082 нм) ослабляет связи Si – O – Si.

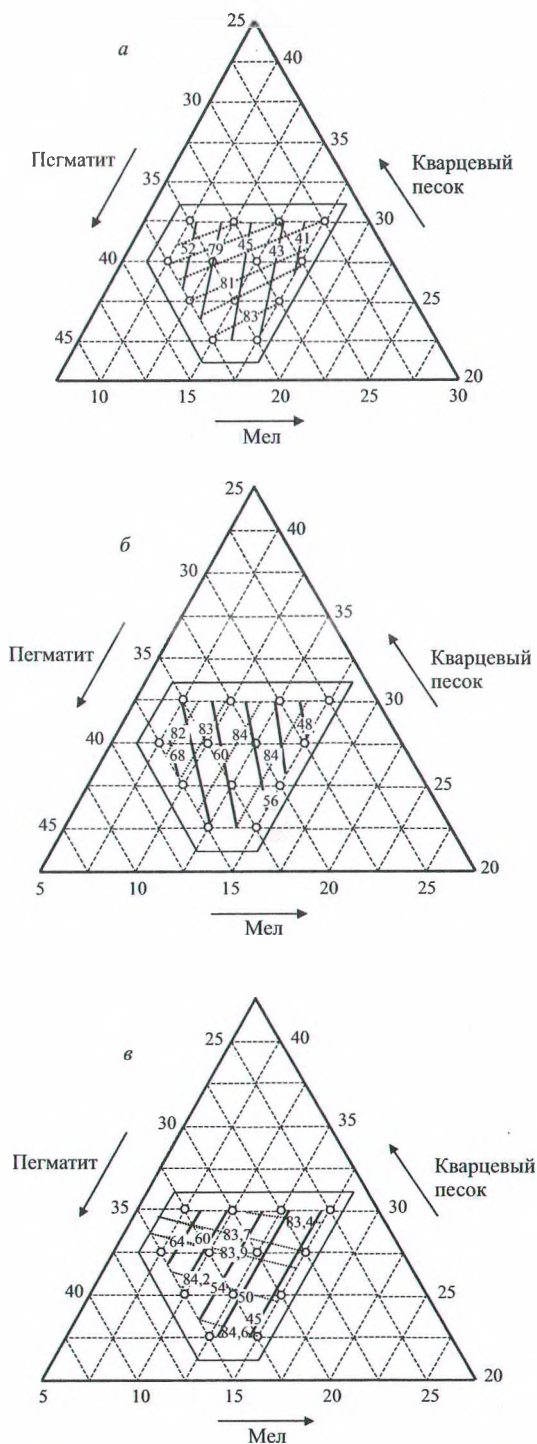


Рис. 1. Линии равных значений блеска и белизны для пятого (а), шестого (б) и седьмого (в) сечений изучаемой системы а — 10,0 % циркосила, 5,5 % волластонита, 5,5 % огнеупорной глины, 4,5 % каолина; б — 12,5 % циркосила, 5,5 % волластонита, 5,5 % огнеупорной глины, 4,5 % каолина; в — 15,0 % циркосила, 5,5 % волластонита, 5,5 % огнеупорной глины, 4,5 % каолина; ..... — белизна (%); — — — блеск (%); О — исследованные составы; — — — границы области исследованных составов

С помощью рентгенофазового анализа подтверждена кристаллизационная структура образцов. Установлено, что введение волластонитового концентрата наряду с образованием циркона  $ZrSiO_4$  и  $\alpha$ -кварца приводит к кристаллизации новой фазы —  $Ca_2ZrSi_4O_{12}$ , наличие которой не установлено во всех

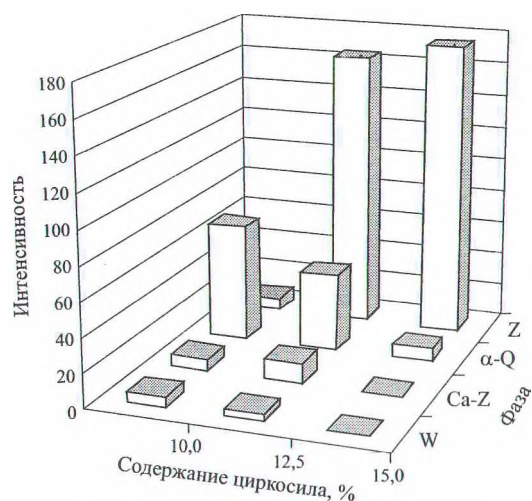


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от содержания циркосила в глазури  
W — волластонит; Ca-Z —  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ; α-Q — α-кварц; Z — циркон



Рис. 3. Зависимость физико-химических свойств от состава  
1 — блеск; 2 — близина; 3 — ТКЛР

предыдущих сериях (т. е. при отсутствии волластонитового концентрата в составе шихты), а также отмечаются небольшие количества собственно волластонита  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . При этом повышение содержания циркосила до 15 % приводит к исчезновению дифракционных максимумов двух последних фаз (рис. 2) и некоторому увеличению интенсивности пиков циркона. Это обусловлено возрастанием вязкости расплава и насыщением последнего ионами циркония, что способствует кристаллизации  $\text{ZrSiO}_4$ .

Следует отметить, что, исходя из диаграммы состояния трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ , фаза  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$  должна образовываться при температуре 1400 °С. Кристаллы указанной фазы относятся предположительно к ромбической сингонии с показателями светопреломления  $n_g = 1,658$  и  $n_p = 1,653$ , плотностью 3060 кг/м<sup>3</sup>, ТКЛР  $59 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  [4]. Формирование данного соединения при температуре обжига (1180 – 1200 °С) обусловлено многокомпонентностью расплава, что ведет к образованию эвтектик и появлению кристаллической фазы при более низких по сравнению с теоретическими температурах.

Поскольку степень глушения и фактура поверхности зависят не только от количества глушителя, но и от размера глушащих частиц, была изучена структура по-

верхностей с помощью электронной микроскопии. Полученные данные позволяют констатировать, что содержанию циркосила 10,0, 12,5 и 15,0 % соответствует формирование кристаллической фазы в количестве примерно 30, 40 и 45 %. Сравнение размеров кристаллов и характера их распределения позволило установить, что в сериях глазурей 5 и 7 наблюдается больше крупных кристаллов (соответственно 20 и 30 % их общего количества), чем в серии 6 (10 %). В сериях 5 и 6 также присутствуют игольчатые кристаллы волластонита длиной до 18 и 10 мкм соответственно. Размеры мелких изометрических кристаллов циркона не превышают 1 мкм во всех сериях. Кристаллы α-кварца имеют неправильную форму размером от 4 до 17 мкм. Идентифицировать на электронно-микроскопических снимках кристаллы  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ , выявленные с помощью рентгенофазового анализа, не представляется возможным.

Таким образом, введение в шихту 10 % циркосила недостаточно для последующей кристаллизации образующейся глушащей фазы при имеющейся вязкости расплава. Повышение содержания глушителя до 15 % ведет к интенсивной кристаллизации с одновременным увеличением размеров кристаллов, что способствует формированию полуматовых поверхностей. Введение 12,5 % циркосила обеспечивает высокие эстетические характеристики изделий, что обусловлено, по-видимому, оптимальным соотношением размеров кристаллов и их количеством.

Образование высоковязкой, насыщенной ионами циркония и кремния стекловидной фазы ведет к снижению ТКЛР до  $(53 \dots 58) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  по сравнению с составами, содержащими 10,0 и 12,5 % циркосила, — соответственно  $(57 \dots 65) \cdot 10^{-7}$  и  $(55 \dots 64) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Микротвердость глазурей всех трех сечений находится в пределах 6100 – 7000 МПа, закономерно повышаясь при снижении содержания мела и пегматита и увеличении количества кварцевого песка.

В связи с явным улучшением эстетических свойств покрытий при введении волластонитового концентрата дальнейшие исследования были направлены на изучение его влияния на свойства исследуемых глазурей. Количество вводимого концентрата изменялось от 5 до 30 % с шагом 5 % при пропорциональном уменьшении содержания пегматита и кварцевого песка.

Поскольку с помощью волластонитового концентрата вводится оксид кальция, было решено исключить мел из состава шихты, что, по нашему мнению, должно было улучшить качество поверхностей в связи с уменьшением газовой выделений в процессе термообработки и, соответственно, привести к повышению блеска покрытий.

Визуальная оценка образцов показала, что при введении от 5 до 10 % волластонита отмечается недожог; наблюдается лишь незначительное оплавление покрытий; от 15 до 20 % — образуются бездефектные блестящие и полуматовые покрытия; от 25 до 30 % — формируются матовые покрытия.

Исследования физико-химических свойств образцов (рис. 3) свидетельствуют о том, что содержание волластонитового концентрата, при котором обеспечиваются высокие значения блеска, белизны и требуемый ТКЛР, составляет 15 %.

Фазовый состав данных образцов также представлен цирконом,  $\alpha$ -кварцем, волластонитом и  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ . Зависимость интенсивности дифракционных максимумов от состава представлена на рис. 4. При увеличении количества волластонитового концентрата до 25 % происходит повышение интенсивности дифракционных максимумов всех кристаллических фаз, сопровождающееся закономерным переходом фактуры от полуматовой до блестящей, и при содержании 25 % волластонита опять формируются полуматовые поверхности. Затем интенсивность пиков циркона снижается, что обусловлено образованием маловязкого расплава, препятствующего возникновению центров кристаллизации и дальнейшему росту кристаллов глушащей фазы, что подтверждается данными по белизне покрытий (см. рис. 3).

При определении термостойкости и химической стойкости образцов установлено их соответствие требованиям, предъявляемым ГОСТ 13449–82.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о перспективности использования волластонитового концентрата в качестве одного из основных компонентов нефритованных глушеных глазурей для санитарной керамики. Установлено, что необходимым и достаточным в данной системе компонентов является наличие 15 % волластонитового концентрата. Оптимальные составы имеют хороший разлив, сравнительно высокие показатели блеска и белизны. ТКЛР опти-

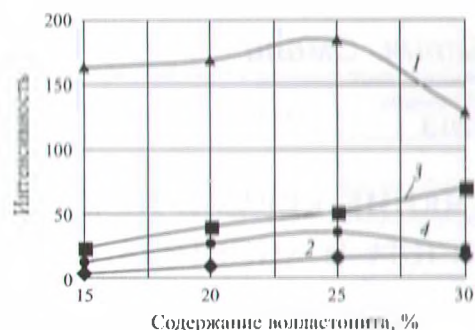


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от состава  
1 — циркон; 2 —  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ ; 3 —  $\alpha$ -кварц; 4 — волластонит

мального состава равен  $53 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что несколько ниже ТКЛР керамической основы и, соответственно, обеспечивает требуемую термостойкость изделий. Все это свидетельствует о целесообразности применения волластонитового концентрата в нефритованных глазурях высокотемпературного обжига.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волластонит — новый вид природного сырья / Н. И. Демиденко, Л. И. Подзорова, В. С. Розанова и др. // Стекло и керамика. — 2001. — № 9. — С. 15–17.
2. Волластонитовое сырье и области его применения / Г. М. Азаров, Е. В. Майорова, М. А. Оборина, А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 1995. — № 9. — С. 13–16.
3. Волластонит в силикатных матрицах / Н. С. Никонова, И. Н. Тихомирова, А. В. Беляков, А. И. Захаров // Стекло и керамика. — 2003. — № 10. — С. 38–40.
4. Левицкий И. А., Мазура Н. В. Глушеные глазури высокотемпературного обжига для санитарных керамических изделий // Стекло и керамика. — 2005. — № 7. — С. 21–24.



**ЭКСПОЦЕНТР**  
МЕЖДУНАРОДНЫЕ ВЫСТАВКИ И ЯРМАРКИ

**ПРИГЛАШАЕТ НА ВЫСТАВКИ**

**18 – 20 сентября**

**ПТА. ПЕРЕДОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АВТОМАТИЗАЦИИ**

**9 – 12 октября**

**РОССИЙСКАЯ НЕДЕЛЯ  
КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

**23 – 27 октября**

**СКЛАД. ТРАНСПОРТ. ЛОГИСТИКА**

13-я международная выставка систем логистики, транспортного обслуживания, средств автоматизации и механизации складских и погрузочно-разгрузочных работ

Адрес: **123100, Москва, Краснопресненская набережная, 14**

Телефон: **(095) 255-37-99**