

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

И.А. ЛЕВИЦКИЙ, доктор техн. наук, профессор; С.Е. БАРАНЦЕВА, канд. техн. наук, ст. научный сотрудник; Н.В. ШУЛЬГОВИЧ, аспирант; А.И. ПОЗНЯК, аспирант (Белорусский государственный технологический университет)

В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств и структуры фриттованной составляющей глушенных покрытий плиток для полов в зависимости от содержания ZrO_2 и покрытий, синтезированных на основе разработанной фритты. 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.

Непрерывно возрастающие объемы промышленного и гражданского строительства требуют увеличения выпуска керамических плиток с высокими эксплуатационными характеристиками. Прежде всего это касается плиток для полов, основными эксплуатационными требованиями для которых являются высокая износостойкость, обеспечиваемая формированием стеклокристаллической структуры глазурного покрытия, и матовая фактура поверхности. Для износостойких покрытий необходимо обеспечить синтез кристаллических фаз, которые обладают сами по себе высокой твердостью (корунд, циркон и др.), рациональное сочетание которых со стекловидной составляющей будет обеспечивать формирование покрытий с комплексом заданных свойств.

Для получения глазурованных износостойких керамических плиток для полов с высокими физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками скоростным однократным обжигом наиболее перспективными являются глушенные цирконийсодержащие стеклокристаллические покрытия матовой фактуры. При этом широко используются полуфриттованные глазури, содержащие до 35-55%^{1*} фритты, которая характеризуется значительным содержанием тугоплавкого диоксида циркония.

Механизму глушащего действия диоксида циркония посвящены работы ряда российских и зарубежных исследователей преимущественно в области фриттованных покрытий. Во многих ранних исследованиях глушение глазурей объяснялось механическим распределением глушителя и считалось, что степень глушения определяется только размером зерен глушителя и их растворимостью в стекле. Поэтому глушитель в виде соединений циркония вводился непосредственно при помеле фритт. В более поздних исследованиях ученые пришли к выводу, что растворенный в процессе варки стекла глушитель выкристаллизовывается из расплава фритты в виде мелкокристаллической фазы, обеспечива-

ющей более эффективное глушащее действие, чем при введении его при помеле [1-3].

Таким образом, целью работы является получение износостойких полуфриттованных глушенных покрытий, обладающих высокими физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками. Одновременно решалась задача изучения влияния различных способов введения цирконийсодержащего компонента в состав сырьевой композиции с целью возможности исключения ZrO_2 из фриттованной составляющей при сохранении его общего количественного содержания, за счет чего можно достигнуть снижения температуры варки стеклофритт.

Основой для получения полуфриттованных покрытий является сырьевая композиция, включающая фриттованную и нефриттованную составляющую.

Синтез стеклофритт осуществлялся в системах $SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O$ и $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-MgO-Na_2O-K_2O$. Для варки использовались следующие компоненты: доломит кл. 4 марки А гр. 1, каолин марки КН-83, песок кварцевый марки ОВС-020-В, кислота борная класса А, мел щебекинский марки ММС-1, сода кальцинированная марки А, поташ технический и циркобит марки МО. Синтез фритт осуществлялся в газовой печи открытого пламени при температуре 1420-1500°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Затем расплав сливался в воду для получения стеклогранулята, обеспечивающего повышение размолосопособности.

Синтезировано 5 составов фритт (Ф1-Ф5), в которых содержание ZrO_2 уменьшалось от 8,5% с шагом варьирования 2,5% до полного его выведения.

Синтезируемые стеклофритты исследовались комплексным методом, включающим изучение технологических характеристик и физико-химических свойств, структуры и фазового состава методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

ИК-спектроскопическое исследование выполнялось на приборе Specord-IR-75 в диапазоне 400-1500 cm^{-1} ; элек-

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, °C	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	Стекло прозрачное, однородное	Стекло прозрачное, однородное
Температура начала размягчения, °C	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

^{1*} Здесь и далее – массовое содержание.

тронно-микроскопическое исследование – с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 5610-LV (Япония) при увеличении 1000 крат. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы Bruker. Температурный коэффициент линейного расширения покрытий измерялся с помощью горизонтального кварцевого dilatометра марки Netsch (ФРГ). Определение микротвердости проводилось с помощью микротвердомера фирмы Wolpert Wilson (ФРГ).

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

Известно, что температура начала размягчения и микротвердость фритт характеризуют прочность структуры и зависят от числа немонокристаллических связей, от силы взаимодействия между элементами структуры и других структурных параметров. Установлено, что температура начала размягчения и микротвердость синтезированных стекловидных фритт определяется в основном содержанием диоксида циркония и составляет 750°C и 5500 МПа, соответственно, при содержании 8,5% ZrO_2 в составе фритты. Для фритты, не содержащей ZrO_2 , эти значения составляют 660°C и 5100 МПа, соответственно.

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 $[AlO_4]$.

На спектрах исходных стеклофритт прослеживается наличие полос поглощения в области 1400, 1044-1063, 700-800 и 464 cm^{-1} . Полоса поглощения в высокочастотной области спектра при 1400 cm^{-1} может быть отнесена к трехкоординированным ионам бора в комплексах из групп $[BO_3]$. Полоса поглощения в области 1063-1044 cm^{-1} относится к кремнекислородным группировкам $[SiO_4]$ слоистого типа. Поглощение в области 700-800 cm^{-1} свидетельствует о нали-

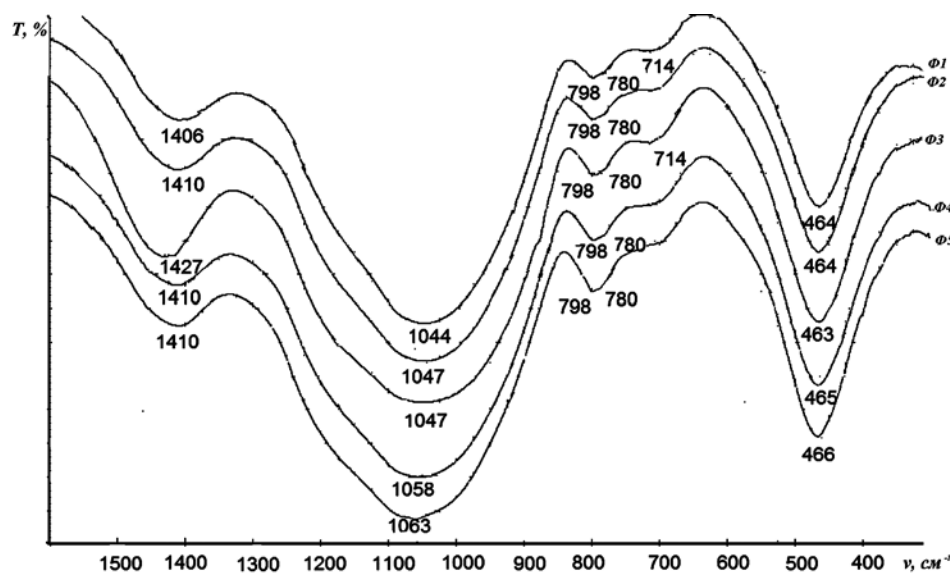


Рисунок 1. ИК-спектры поглощения фритт, содержащих ZrO_2 , %: Ф1 – 8,5; Ф2 – 6,5; Ф3 – 4,5; Ф4 – 2,5; Ф5 – бесциркониевая фритта

Таблица 2. Фазовый состав фритт

Индекс фритты	Содержание ZrO_2 , %	Фазовый состав термообработанной фритты	Интенсивность характеристического максимума $ZrSiO_4$ (0,3300 нм), %
Ф1	8,5	Циркон ($ZrSiO_4$)	64
Ф2	6,5	Циркон ($ZrSiO_4$)	49
Ф3	4,5	Циркон ($ZrSiO_4$)	33
Ф4	2,5	Рентгеноаморфна	0
Ф5	0	Рентгеноаморфна	0

чий симметричных валентных колебаний связи $Si-O-Si$ и $Al^{IV}-O$. Полоса 465 cm^{-1} обусловлена деформационными колебаниями связи $Si-O-Si$. Основная полоса поглощения в области 1063-1044 cm^{-1} 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.

Визуальная характеристика продуктов термообработки фритт свидетельствует о том, что в интервале температуры 800-900°C они представляют собой довольно плотные спеки, поскольку температура начала размягчения стекла составляет 750-660°C. По мере повышения температуры термообработки количество жидкой фазы увеличивается, и в интервале температур 900-1100°C образцы представляют собой прочные остеклованные спеки. Дальнейшее увеличение температуры термообработки 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 до 100°C.

Содержание ZrO_2 2,5% не обеспечивает достаточного глушения, а полное выведение диоксида циркония приводит к образованию прозрачного стекла в температурном интервале 1100-1200°C.

Особый интерес представляло изучение структуры фритт, термообработанных при $1150 \pm 10^\circ C$, поскольку в производственных условиях получение полуфриттованных глазурных покрытий про-

водится скоростным обжигом при данной температуре. Исследование осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии, результаты которого приведены на рис. 2.

Предположительно, степень кристалличности фритты Ф1и Ф2 составляет около 30-40%. Можно сделать вывод, что диоксид циркония не полностью растворяется в стекле Ф1 и Ф2, частично присутствуя в виде непроработавшихся образований, дополнительно способствующих кристаллизации циркона и, соответственно, процессу глушения.

Уменьшение количества ZrO_2 вплоть до его полного выведения сопровождается и уменьшением числа кристаллических образований (фритта Ф3 и Ф4), а фритта Ф5 представляет собой прозрачное однородное стекло, в котором при термообработке процессы кристаллизации отсутствуют.

Таблица 3. Физико-химические и декоративно-эстетические свойства покрытий

Характеристики	Индекс покрытия и показатели свойств				
	Ф1	Ф2	Ф3	Ф4	Ф5
Температура обжига, °С	1150±10	1150±10	1150±10	1150±10	1150±10
Микротвердость, МПа	7 320	7590	9 100	9 400	9 560
Твердость по шкале Мооса	6-7	6-7	7-8	7-8	7-8
Степень износостойкости	3	3	4-3	4-3	4-3
ТКЛР, $6 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$	68,26	69,59	69,92	69,78	69,95
Термостойкость	125	125	125	125	125
Фактура	Матовая шелковистая				
Блеск, %	14	16	17-18	15	17
Белизна, %	68	70	80	83	80
Химическая устойчивость	Соответствует требованиям ГОСТ 27180-2001				

Локальным микронзондовым анализом кристаллических образований определено, что они представляют собой кристаллы, приближающиеся к стехиометрическому составу ZrSiO_4 , %: ZrO_2 - 62,7; SiO_2 - 30,21; $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ - 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 циркония из расплава.

Таким образом, отчетливо прослеживается влияние диоксида циркония на процессы структурообразования, происходящие при нагревании. Исходная фритта Ф1 достаточно хорошо заглушена, имеет двухфазную структуру «кристаллическая фаза – аморфное стекло», а кристаллические образования по морфологии и габитусу соответствуют кристаллам циркония.

Результаты рентгенофазового анализа фритт, термообработанных при $1150 \pm 10^\circ\text{C}$, приведенные в табл. 2, 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 происходит в ряду Ф1 → Ф2 → Ф3 → Ф4 → Ф5.

Разработанные фритты использовались в составах сырьевых композиций, которые включали каолин марки КН-83, доломит марки А группы 1 класса 4, песок кварцевый марки ОВС-020-В, полевой шпат вишневогорский, глину Гранитик-Веско, глинозем марки ГК-1, волластонитовый концентрат марки ВП-1, циркобит марки МО и фритту в количестве 22,5%. Синтез покрытий осуществлялся в условиях ОАО «Керамин» с использованием в качестве керамической основы полуфабриката плиток, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) которого составил $(60-70) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ и который был высушен до

влажности не более 0,5%. Исследуемые композиции подвергались совместному мокрому помолу в шаровой мельнице до остатка на сите № 0063 не более 0,3%. Затем плитка покрывалась ангобом и на него наносилась глазурь методом полива. После сушки при температуре $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ до остаточной влажности не более 0,5% плитка подвергалась обжигу в газопламенной печи конвейерной линии FMS-2500/113.4 при температуре $(1160 \pm 10)^\circ\text{C}$. Продолжительность обжига составляла (46 ± 1) мин.

Для установления возможности введения в состав полуфриттованных покрытий бесциркониевой фритты были изучены структура, фазовый состав и определены физико-химические свойства покрытий.

Физико-химические и декоративно-эстетические характеристики покрытий приведены в табл. 3.

Из данных таблицы видно, что ТКЛР полученных покрытий составил $(68,26-69,95) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Поскольку его значения ниже ТКЛР керамической основы, глазурное покрытие находится в состоянии сжатия, что предопределяет высокую прочность сцепления в системе «глазурь – керамика».

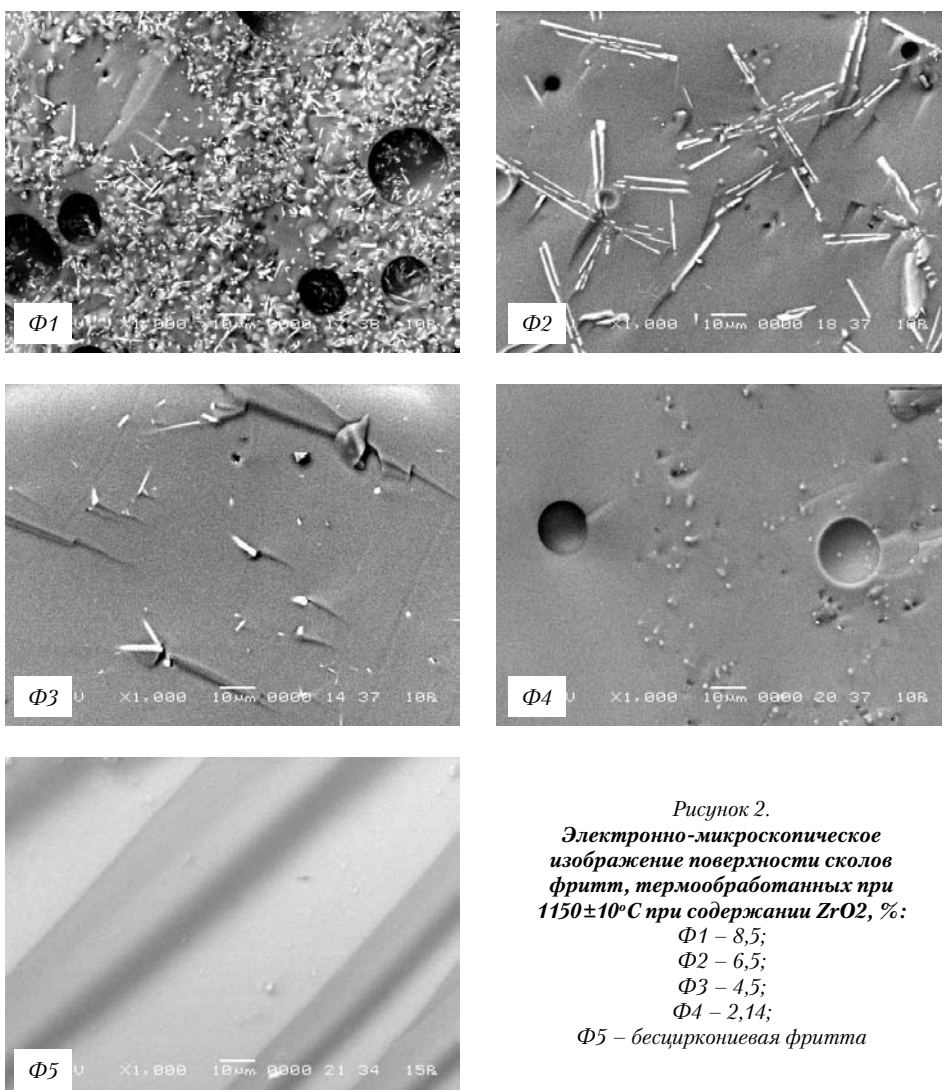


Рисунок 2.
Электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов фритт, термообработанных при $1150 \pm 10^\circ\text{C}$ при содержании ZrO_2 , %:
Ф1 – 8,5;
Ф2 – 6,5;
Ф3 – 4,5;
Ф4 – 2,14;
Ф5 – бесциркониевая фритта

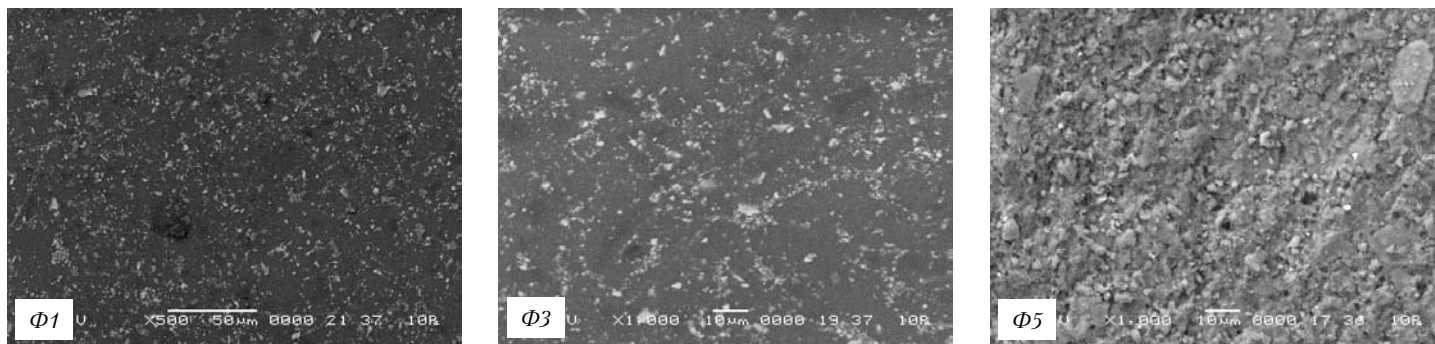


Рисунок 3. Электронно-микроскопические изображения поверхностей сколов сырьевых композиций на основе фритт Ф1, Ф3 и Ф5

Значения микротвердости находились в пределах 7320-9560 МПа. Установлено, что по мере увеличения количества цирконий-содержащего компонента в составе фритты микротвердость покрытий снижается, при этом наибольшее значение, составляющее 9560 МПа, характерно для покрытия на основе бесциркониевой фритты.

По данным рентгенофазового анализа, основными кристаллическими составляющими покрытий являются корунд, анортит и циркон. При введении цирконийсодержащего компонента во фритту происходит его практически полное растворение в расплаве при ее варке и снижение степени выделения в виде кристаллической фазы $ZrSiO_4$. При введении циркобита в сырьевую композицию для получения глазури циркон практически не растворяется и сохраняется в виде реликтовых зерен, обеспечивая высокие показатели микротвердости.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности сколов образцов сырьевых композиций, термообработанных при 1150°C.

Электронно-микроскопическое изображение поверхности покрытий на основе фритт Ф1, Ф3 и Ф5 свидетельствует об однородной равномерной стеклокристаллической структуре, кристаллы циркона имеют небольшие размеры (1-3 мкм). По мнению Ю.Г. Штейнберг [3], это оптимальный размер кристаллов, который обеспечивает максимальное светорассеяние и, соответственно, высокую степень глушения и белизны. Таким образом, при термообработке при температуре, близкой к производственным условиям, (1160±10°C) сформировалась плотная однородная стеклокристаллическая структура с равномерно распределенной глушащей фазой – $ZrSiO_4$. Если оценивать структуру покрытий по степени однородности, можно сказать, что у покрытия Ф5 она более равномерна, имеет высокую плотность распределения кристаллов циркона, что в совокупности с остальными кристаллическими фазами и стекловидной обеспечивает высокую степень заглушенности и белизны.

Синтезируемые покрытия характеризуются высокими физико-механическими и декоративно-эстетическими характеристиками. Фактура покрытий – матовая, показатель блеска покрытий находится в пределах 14-18, белизна – 68-83%.

Анализ результатов исследований позволил рекомендовать в качестве оптимального покрытия Ф5, синтезированного с использованием бесциркониевой фритты. Главным достоинством синтезированного полуфриттованного покрытия является высокая износостойкость (степень 4) и микротвердость, составляющая 9320-9560 МПа.

Проведенные исследования подтвердили целесообразность применения в качестве фриттованной составляющей для получения высокоизносостойчивых полуфриттованных стеклокристаллических покрытий бесциркониевых фритт, что обеспечивает сокращение

топливно-энергетических затрат на производство плиток для полов за счет снижения температуры синтеза фритты на 80-100°C.

Апробация составов глазури в производственных условиях ОАО «Керамин» показывает полное соответствие покрытий требованиям нормативно-технической документации и дает реальную возможность их использования.

Библиографический список

1. Носова З.А. Циркониевые глазури / З.А. Носова. – М.: Стройиздат, 1973. – 192 с.
2. Грум-Гржимайло О.С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного обжига: Автореф. дисс. ... докт. техн. наук: 05.17.11 / Моск. хим.-техн. институт им. Д.И. Менделеева. – М., 1988. – 32 с.
3. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики / Ю.Г. Штейнберг. – Л.: Стройиздат, 1989. – 193 с.



Leopart

Дизайн

Полиграфия

Наружная реклама

Мероприятия BTL

115035, г. Москва, Софийская набережная,
д.30, стр.2, 1 подъезд, 2 этаж, офис 5
Тел: +7 (495) 953-3619
www.leop-art.ru
e-mail: leop-art@leop-art.ru

