

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФРИТТАХ И ГЛАЗУРЯХ

Д-р техн. наук И. А. Левицкий (e-mail: keramika@bstu.unibel.by), канд. техн. наук С. Е. Баранцева,
канд. техн. наук Н. В. Мазура

Белорусский государственный технологический университет (Республика Беларусь, г. Минск)

Ключевые слова: глазущие фазы, структурообразование, цирконийсодержащие покрытия, направленное фазообразование, износостойкость, декоративно-эстетические характеристики

Основная цель настоящей работы — 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. Кроме того, ставилась задача введения минимального количества фритты, получение которой является довольно энергоемким процессом из-за высокой температуры варки стеклогранулята (1500 °С), и создания конкурентоспособной с зарубежными аналогами керамической плитки.

Поскольку конечным продуктом является полуфриттованная глазущая стеклокристаллическая глазурь белого цвета матовой фактуры, к фритте как к составляющему компоненту сырьевой композиции предъявляются определенные требования. В частности, она должна кристаллизоваться при обжиге с образованием глазущей фазы (в нашем случае соединений циркония) и иметь невысокую температуру плавления, чтобы способствовать образованию жидкой фазы, интенсифицирующей формирование полуфриттованного глазурного покрытия.

На первом этапе экспериментальные исследования включали в себя изучение процессов структуро- и фазообразования при нагревании цирконийсодержащей фритты как компонента сырьевой композиции глазурной шихты и интенсификатора процесса глазурирования при получении покрытий.

Исследования выполнялись в привязке к технологическому процессу получения плиток для полов, существующему в ОАО “Керамин”, где обжиг проводится по скоростному одностадийному режиму с максимальной температурой 1160 ± 5 °С. Количество фритты в сырьевой композиции подбирали экспериментально, поскольку в литературе приводятся различные данные (а. с. СССР 1126553, 916454; а. с. РФ 94038478)*, и ее содержание составляет от 5 до 90 %**.

Фритты синтезировали в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$. Сырьевые композиции для получения фритт готовили на основе кварцевого песка, каолина, доломита, мела, карбонатов кальция и натрия, борной кислоты, циркобита ZrSiO_4 .

Фритты синтезировали при температуре 1500 ± 10 °С с выдержкой в течение 1 ч и выливали в воду для получения стеклогранулята и повышения размолоспособности. По технологическим характеристикам, белизне и степени заглушенности для дальнейших исследований выбрана фритта Р, структуро- и фазообразование которой изучено начиная от ее исходного стеклообразного состояния до завершения процессов кристаллизации.

Исследование включало рентгенофазовый анализ, выполненный на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы “Bruker” (Германия). Запись проводили в интервале углов 2Θ от 5 до 80° с шагом 0,1°, для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку Joint Comittee on Powder Diffraction Standards, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы “Bruker”. Микроструктуру и химический состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного микрозондовым анализатором (прибор JEOL JSM 5610-LV, Япония) при увеличении в 1000 раз.

Визуальная оценка термообработанных образцов фритты позволила сделать вывод о том, что основные структурно-фазовые превращения происходят в интервале температур 1000 – 1200 °С. Для полноты исследования проведена термообработка в интервале температур 900 – 1200 °С при сравнительном изучении структуры и фазового состава исходной стеклообразной фритты Р.

На рис. 1 приведены результаты изучения фазообразования в процессе термообработки цирконийсодержащей фритты, полученные на основе анализа изменения интенсивности основных характеристических максимумов формирующихся фаз. Установлено, что процесс кристаллизации основной глазущей фазы —

* Лисачук Г. В. и др. Стеклокристаллические покрытия по керамике. — Харьков, 2008. — 480 с.

** Здесь и далее — массовое содержание.

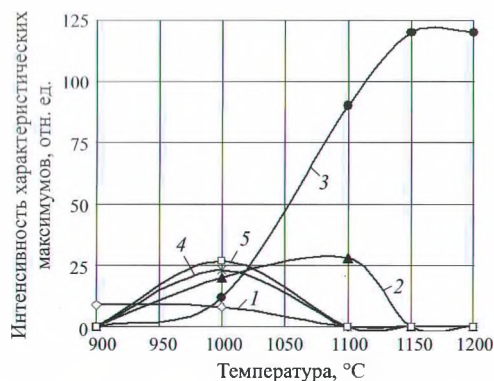


Рис. 1. Фазообразование в процессе термообработки цирконийсодержащей фритты Р
1 — кварц; 2 — $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$; 3 — циркон; 4 — тетрагональный ZrO_2 ; 5 — моноклинный ZrO_2

ZrSiO_4 — происходит посредством образования ряда промежуточных соединений, в частности тетрагонального и моноклинного ZrO_2 , а также твердого раствора типа $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$, которые диагностируются в интервале температур 950 – 1150 °С. При температуре 1050 °С происходит активный рост количества ZrSiO_4 и соответственно увеличение интенсивности его характеристических максимумов. Указанный процесс сопровождается одновременным уменьшением интенсивности характеристических максимумов промежуточных фаз вплоть до их полного исчезновения, что, вероятно, связано со структурными перестройками и взаимодействием кристаллических соединений, приводящими к образованию циркона.

Конкретизация процессов фазообразования и особенно структурообразования подтверждается данными электронно-микроскопического исследования с локальным микрозондовым определением химического состава как матричной стекловидной фазы, так и кристаллических фаз, являющихся активными глушащими составляющими. В этой связи большой интерес представляют структурные перестройки, происходящие в стекловидной фритте при нагревании, поскольку вводимый цирконсодержащий компонент (ZrSiO_4) растворяется при синтезе стекла, что подтверждается ее практически полной рентгеноаморфностью.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности исходной фритты и продук-

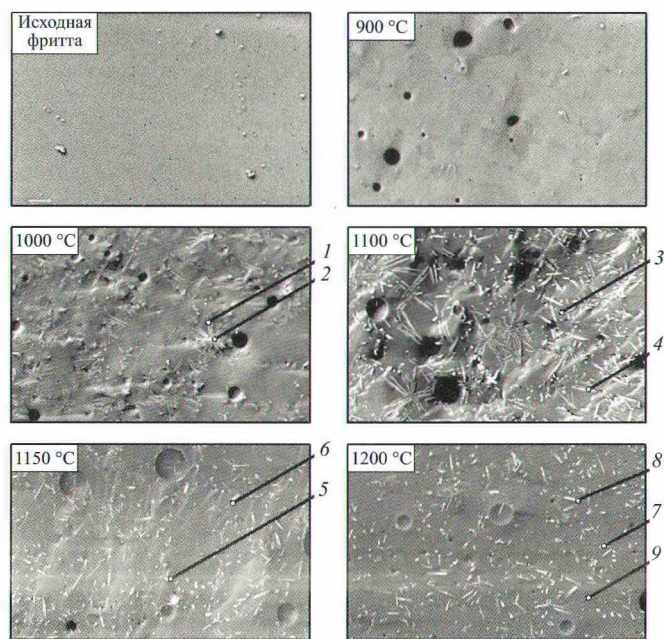


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности сколов образцов фритты
1 – 9 — локальные участки микрозондового анализа

тов ее термообработки, а также отмечены точки локального микрозондового анализа химического состава (табл. 1) наиболее характерных областей, представляющих собой стекловидную фазу, кристаллические образования, центры роста игольчатых кристаллов, сами игольчатые кристаллы и кристаллы изометричной формы. Химический состав исходной фритты, определенный с поверхности огневого зеркала покрытия, достаточно хорошо коррелирует с расчетным, а также с химическим составом стекловидной фазы в локальных точках 3 и 9. Некоторые отклонения содержания оксидов связаны с частичным захватом близлежащих элементов сканирующим электронным пучком.

Данные табл. 1 согласуются с результатами исследования фазообразования (см. рис. 1) и подтверждают механизм формирования стеклокристаллической структуры фритты в процессе нагревания, включающий образование промежуточных цирконийсодержащих кристаллических фаз (тетрагональный и моноклинный ZrO_2 , $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$).

Таблица 1

Оксид	Состав исходной фритты, %		Массовое содержание продуктов термообработки в локальных участках, %, при температуре, °С								
			1000		1100		1150		1200		
	расчетный	с поверхности	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	66,23	64,78	64,24	64,55	66,99	52,68	52,24	48,65	55,13	48,88	68,50
MgO	2,39	2,91	1,54	0,94	3,32	1,57	2,07	1,67	1,60	0,89	2,49
CaO	10,53	10,33	9,75	10,97	9,87	6,14	6,20	4,86	7,87	6,27	11,38
K_2O	2,48	1,64	2,09	1,46	1,70	1,09	1,03	0,94	1,30	0,87	2,18
Na_2O	3,97	4,83	4,27	3,67	4,92	2,67	2,87	2,44	2,26	1,38	3,29
Al_2O_3	5,08	7,04	8,24	6,84	8,59	5,05	5,68	4,07	5,81	4,65	7,66
ZrO_2	9,31	8,47	9,68	11,57	4,61	30,80	29,92	37,36	26,04	37,06	4,51

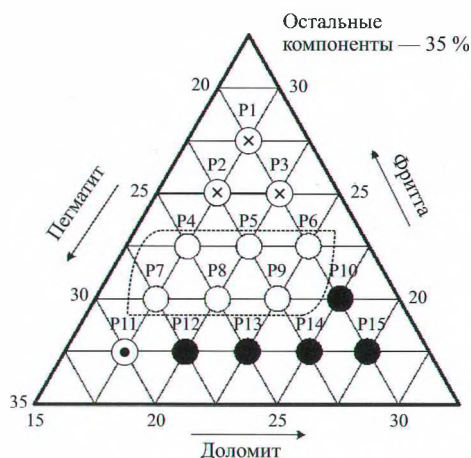


Рис. 3. Сырьевые композиции полуфриттованных глазурей и фактура полученных покрытий

О — матовая шелковистая, равномерный разлив; ● — матовая каменистая; ⊙ — матовая шелковистая, мелкие многочисленные наколы; ⊗ — матовая шелковистая с небольшим блеском

Так, в интервале температур 1000 – 1100 °С химический состав в локальных участках 1, 2 и 4 представлен указанными соединениями и стекловидной фазой состава, соответствующего участку 4. В интервале температур 1100 – 1200 °С вследствие интенсивного цирконообразования за счет взаимодействия промежуточных кристаллических фаз, остаточного кварца и жидкой стекловидной фазы существенно меняется характер структуры, которая представлена равномерно распределенными по поверхности кристаллами циркона (участки 5 – 8). При этом никаких других кристаллических фаз не диагностируется вплоть до 1200 °С. В этом интервале $ZrSiO_4$ представляет собой морфологически оформленные кристаллы, и вследствие большой разницы показателей преломления циркона ($n = 2,2$) и стекловидной составляющей ($n = 1,53$) фритта обладает высокой светорассеивающей способностью, что обеспечивает максимальное глушение. Как следует из рис. 1, в интервале температур 1150 – 1200 °С фритта представляет собой двухфазную систему стекло – циркон, поэтому в качестве оптимальной принята температура термообработки фритты, равная 1160 °С.

Определение некоторых наиболее важных для глазурирования свойств фритты — температуры начала размягчения, которая составляет 650 – 660 °С, ТКЛР — $(61,5 \dots 61,8) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ (электронный dilatометр DIL 402 PC фирмы “Netzsch”, Германия), позволило предположить, что использование синтезированной фритты окажет благоприятное влияние на свойства износостойкого матового полуфриттованного покрытия.

На втором этапе экспериментальные исследования были направлены на синтез непосредственно полуфриттованных покрытий, изучение фазовых и структурных превращений в процессе их формирования при обжиге и определение комплекса физико-химических свойств покрытий серийных экспериментальных

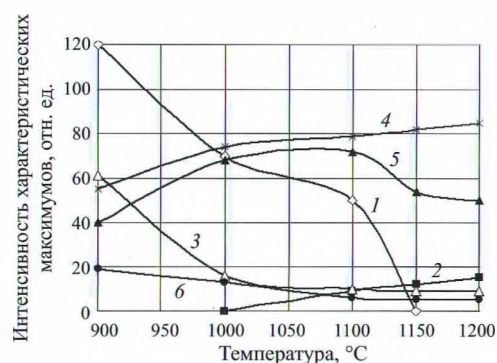


Рис. 4. Фазообразование в процессе термообработки сырьевой композиции Р4 при получении глазурного покрытия
1 — кварц; 2 — анортит; 3 — акерманит; 4 — циркон; 5 — диопсид; 6 — корунд

составов. Впоследствии это позволило выбрать оптимальный состав, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к покрытиям для декорирования плиток для полов.

Составы сырьевых композиций, содержащие доломит, пегматит, фритту и остальные компоненты (кварцевый песок, каолин, глинозем, циркобит, цинковые белила, волластонит, огнеупорную глину), суммарное количество которых сохранялось постоянным и составляло 35 %, приведены на рис. 3. Как видно, покрытия с шелковистой матовой структурой формируются в ограниченной области составов сырьевых композиций.

Для выбора оптимального состава определены наиболее важные свойства покрытий. Из данных табл. 2 видно, что их показатели в общем близки. Это, вероятно, связано с идентичностью фазообразования при обжиге покрытий, обусловленной близостью оксидного химического состава, поскольку пределы содержания основных сырьевых компонентов в глазурной шихте относительно невелики (фритта — 20,0 – 22,5 %, пегматит — 25,0 – 27,0 %, доломит — 17,5 – 22,5 %).

По комплексу свойств оптимальным признан состав Р4, как имеющий максимальные показатели микротвердости (9100 МПа), твердости по Моосу (9) и белизны (92 %). Данное покрытие имеет матовую шелковистую фактуру, блеск составляет 28 %. Для этого покрытия изучены фазовые превращения, происходящие при глазурировании в интервале температур 900 – 1200 °С (рис. 4), и на основании обобщения данных, полученных для фритты Р и сырьевой компози-

Таблица 2

Состав	Микротвердость, МПа	Твердость по Моосу	ТКЛР, $10^{-7} K^{-1}$	Белизна, %	Блеск, %
Р4	9100	9	63,2	92	28
Р5	9050	9	63,2	91	32
Р6	9060	8	63,6	90	37
Р7	9060	9	63,9	90	30
Р8	9080	9	62,4	90	34
Р9	9090	8	62,6	90	34

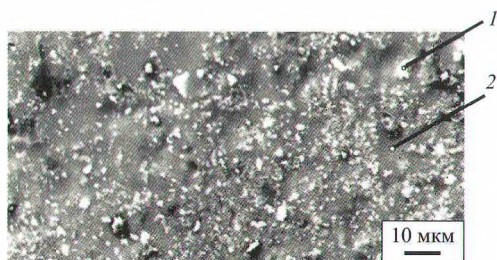


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок поверхности скола матового покрытия Р4
1, 2 — локальные участки микрозондового анализа

ции Р4, сделаны выводы об особенностях их поведения при нагревании.

В отличие от фритты фазообразование в покрытии происходит по-иному. При температуре 900 °С диагностируются кварц α - SiO_2 , акерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, циркон ZrSiO_4 , корунд α - Al_2O_3 и диопсид $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

В интервале температур 900 – 1000 °С происходят довольно резкое уменьшение интенсивности дифракционных максимумов α -кварца и акерманита и плавное увеличение интенсивности максимумов циркона и диопсида. Аналогичный процесс наблюдается и в интервале температур 1000 – 1100 °С, однако в отличие от предыдущего интервала отмечается появление новой кристаллической фазы — моноклинного анортита $\text{Al}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Si}_3\text{O}_{11}$, но, по-видимому, в небольшом количестве. Наиболее существенные изменения фазового состава происходят в интервале температур 1100 – 1150 °С. Кварц практически полностью отсутствует, снижается интенсивность максимумов диопсида и продолжается дальнейший рост интенсивности характеристических максимумов циркона. Дальнейший подъем температуры обжига композиции до 1200 °С не вносит каких-либо существенных изменений в ход процесса фазообразования.

Следовательно, при оптимальной температуре обжига 1160 ± 5 °С фазовый состав покрытия Р4 представлен основными кристаллическими фазами — цирконом и диопсидом, а сопутствующими являются анортит, акерманит и корунд, присутствующие в небольших количествах. В отличие от глазури фазовый состав фритты, термообработанной по аналогичному температурному режиму, представлен одним цирконом (см. рис. 1), равномерно распределенным в стекловидной матрице (см. рис. 2).

В процессе формирования покрытия при температуре 1160 ± 5 °С достигается рациональное сочетание кристаллических и цементирующей стекловидной фаз, что обеспечивает плотную однородную структуру стеклокристаллической износостойкой глазури и необходимую степень заглушенности. На рис. 5 приведен электронно-микроскопический снимок поверхности скола матового покрытия Р4, а также отмечены точки

Таблица 3

Оксид	Массовое содержание, %			
	кристалл (участок 1)	стеклофаза (участок 2)	поверхность покрытия	расчетный состав
SiO_2	35,61	58,72	54,15	50,58
Al_2O_3	4,28	16,50	18,70	20,28
MgO	0,92	3,92	4,46	4,79
CaO	2,62	9,13	10,56	9,00
K_2O	0,81	3,41	2,58	2,62
ZnO	0,97	3,43	2,69	3,30
ZrO_2	54,05	3,26	5,31	5,78
B_2O_3	Не обнаружен			1,89
Na_2O	0,74	1,64	1,53	1,76

локального микрозондового анализа химического состава (табл. 3) кристаллического и стекловидного участков. Отчетливо видно, что кристаллические образования глушащих фаз равномерно распределены по поверхности, что создает эффект высокой степени заглушенности и обеспечивает матовую фактуру поверхности.

Данные табл. 3 подтверждают результаты изучения структурно-фазовых превращений и свидетельствуют о том, что высокая степень глушения покрытия Р4 достигается за счет равномерного распределения кристаллов циркона в стекловидной матрице, а требуемые свойства обеспечиваются благодаря оптимальному содержанию кристаллических и стекловидной фаз, формирующих стеклокристаллическую структуру полужесткой глазури.

При проведении испытаний в условиях ОАО “Керамин” были использованы плитки для полов, которые покрывали производственным ангобом методом полива, затем наносили слой глазури Р4 толщиной 0,3 мм. После высушивания при температуре 100 ± 10 °С до остаточной влажности не более 0,5 % плитки подвергали скоростному высокотемпературному обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии RKS-1650 при температуре 1160 ± 10 °С в течение 43 ± 1 мин.

Полученное в промышленных условиях покрытие Р4 характеризовалось матовой шелковистой фактурой поверхности; микротвердость составляла 9100 МПа, твердость по шкале Мооса — 7 – 8, блеск и белизна — 10 – 15 и 83 – 89 % соответственно, ТКЛР — $(67 \dots 72) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Высокая прочность сцепления в системе глазурь – керамика достигалась за счет соответствия ТКЛР глазурного покрытия и керамической основы. Термостойкость и химическая стойкость глазурного покрытия также удовлетворяют требованиям нормативно-технической документации. Достоинством синтезированного полуфриттованного покрытия Р4 является высокая износостойкость, отнесенная к степени 3 – 4, что позволяет рекомендовать его для внедрения в производство.