

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ФРИТТОВАННОГО КОМПОНЕНТА СЫРЬЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Д-р техн. наук И. А. Левицкий (e-mail: kegamika@bstu.unibel.by), канд. техн. наук С. Е. Баранцева,  
канд. техн. наук В. Г. Лугин, А. И. Позняк

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

*Установлена целесообразность использования бесциркониевых фритт при получении полуфриттованных износостойких стеклокристаллических покрытий, что обеспечивает сокращение суммарных топливно-энергетических затрат на производство плиток для полов за счет снижения температуры синтеза фритты на 80 – 100 °С и уменьшения ее количества до 20 – 22,5 % в сырьевой композиции.*

**Ключевые слова:** полуфриттованные покрытия, глушащие фазы, структурообразование, фазовый состав, фритта, сырьевые композиции, плитки для полов

Стеклокристаллические покрытия по керамике существенно расширяют сферу ее применения в строительной индустрии, а также позволяют получать новые технические и функциональные свойства изделий. Стеклокристаллические покрытия, как правило, представляют собой композиции, основные свойства которых обеспечиваются за счет формирующейся в процессе термообработки кристаллической фазы или комплекса фаз, равномерно распределенных в стекломатрице и имеющих микронные размеры.

Для получения скоростным однократным обжигом глазурованных износостойких керамических плиток для полов с высокими физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками наиболее перспективными являются глушащие цирконийсодержащие фриттованные либо полуфриттованные стеклокристаллические покрытия матовой фактуры. При этом широко не используются полуфриттованные глазури, содержащие до 35 – 55 %\* фритты (а. с. СССР 91659, 1131844, 1212994), 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 фритты. В более поздних исследованиях ученые пришли к выводу, что растворенный глушитель выкристаллизовывается из расплава фритты в виде мелкокристаллической фазы, обеспечивающей более эффективное глушащее действие, чем при введении его при помеле [1 – 3].

Согласно [1 – 4] выкристаллизовавшийся глушитель переходит в расплав, а при охлаждении этот про-

цесс не является обратимым. Первоначальное появление кристаллов глушителя вызывается действием сил у границы раздела фаз, которые ограничивают свободу движения ионов и способствуют образованию центров кристаллизации.

Известно также [2], что степень заглуженности глазури определяется не столько высоким содержанием кристаллической фазы, сколько ее общей поверхностью. Поэтому чем меньше размер частиц, тем больше рассеяние света, которое происходит благодаря отражению от них, и, соответственно, больше заглуженность глазури.

В связи с тем что механизм глушения полуфриттованных покрытий значительно отличается от описанного выше для фриттованных составов, было предпринято исследование по установлению влияния циркониевой составляющей фритты на степень глушения полуфриттованных глазурных матовых покрытий.

Разработанные составы фритты Р и П в системах  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} + (\text{ZrO}_2, \text{B}_2\text{O}_3)$  и  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{RO} - (\text{R}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3)$  для полуфриттованных износостойких покрытий [5, 6] характеризуются значительным содержанием  $\text{ZrO}_2$ , составляющим 8,5 – 13 %.

Полученные с их использованием стеклокристаллические покрытия отличаются высокой износостойкостью (степень 3 – 4) и необходимыми декоративно-эстетическими свойствами (белизна 85 – 86 %, блеск не превышает 20 %). Содержание фритты Р и П в сырьевых композициях полуфриттованных покрытий составляет 22,5 и 20 % соответственно.

Одним из путей сокращения топливно-энергетических затрат на получение полуфриттованных глазурных покрытий является снижение температуры варки фриттованной составляющей, что может быть достигнуто уменьшением количества тугоплавких оксидов, в рассматриваемом случае — диоксида циркония.

В целях изучения возможности использования бесциркониевых фритт проведено поэтапное выведение  $\text{ZrO}_2$  из их состава, при этом общее количество цирконийсодержащего компонента (циркобита) в полуфрит-

\* Здесь и далее — массовое содержание.

Таблица 1. Составы фритт

Фритта	Расчетное содержание $ZrO_2$ , %	Содержание цирконита в шихте, %	Сырьевая композиция	Расчетное содержание $ZrO_2$ , %	Содержание цирконита в шихте, %
0P	—	—	K1	6,04	8,59
05P	4,41	6,66	K2	6,14	7,10
P	8,58	12,80	K3	6,24	5,00
0П	—	—	K4	6,86	10,0
05П	6,82	10,33	K5	6,85	7,00
П	12,99	20,30	K6	6,71	5,00

тованной сырьевой композиции сохранялось постоянным, что отражено в табл. 1.

Следует отметить, что применяемый цирконит марки МО (Италия) содержит, %: 32,37  $SiO_2$ ; 1,54  $Al_2O_3$ ; 65,44  $ZrO_2$  и имеет удельную поверхность 1,3 – 1,4  $m^2/g$ , что может не только интенсифицировать процесс глушения, но и обеспечивать необходимое светорассеяние.

В качестве сырьевых компонентов помимо цирконита при синтезе фритт и полуфриттованных покрытий использовали традиционные материалы: борную кислоту, дломит, каолин, соду кальцинированную, мел, пегматит, глинозем, песок кварцевый, цинковые белила, волластонит, глину огнеупорную.

Визуальная оценка поведения тонкомолотых проб фритт и сырьевых композиций в процессе нагревания в интервале температур 800 – 1200 °С с шагом варьирования 50 °С и выдержке на каждой температурной экспозиции 20 мин показала, что бесциркониевая фритта 0P в интервале 1000 – 1200 °С образует аморфное стекло, а формирование стеклокристаллической структуры у фритт 05P и P происходит в интервале 1100 – 1200 и 1080 – 1200 °С соответственно. Напротив, бесциркониевая фритта 0П в интервале 1100 – 1200 °С имеет стеклокристаллическую структуру, что предположительно объясняется формированием пироксеновой фазы, поскольку соотношение  $SiO_2 : CaO : MgO$  в расчетном составе фритты приближается к стехиометрическому для диопсида. По сравнению с фриттами 05P и P увеличение интервала формирования стеклокристаллической структуры у фритт 05П и П, составляющего 1000 – 1200 и 970 – 1200 °С соответственно, связано, по-видимому, с усилением кристаллизационного процесса за счет сосуществования по меньшей мере двух кристаллических фаз — диопсида и циркона.

Кристаллизационные процессы, происходящие при нагревании сырьевых композиций полуфриттованных покрытий с использованием фритт обеих серий по визуальной оценке, практически идентичны, что позволило сделать предварительный вывод о преимущественной роли в процессе формирования стеклокристаллической структуры состава сырьевой композиции.

Разработка научно-обоснованного подхода к получению стеклокристаллических покрытий предполагает установление закономерностей формирования фаз, проведение систематических комплексных исследова-

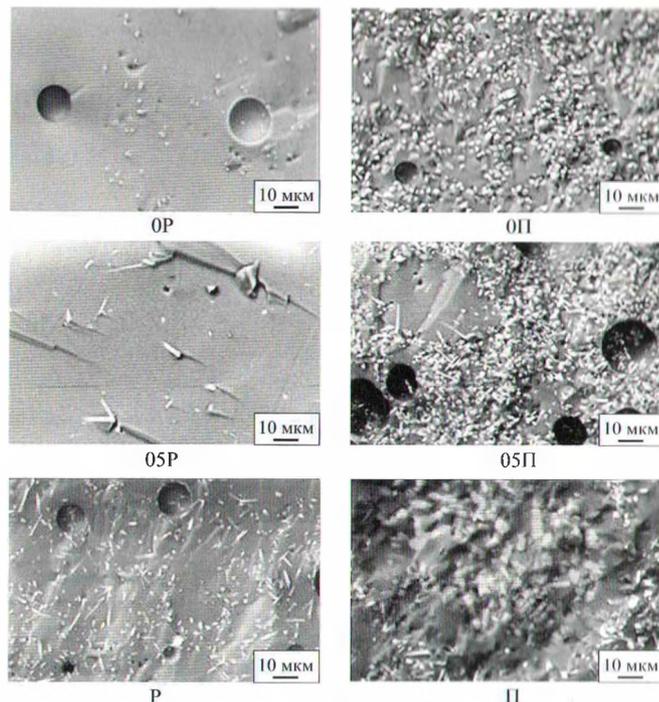


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности скола фритт, термообработанных при 1150 °С

ний взаимосвязи структуры и свойств покрытий для возможности их регулирования путем направленного фазообразования.

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности скола образцов фритт, термообработанных при  $1150 \pm 10$  °С. Отчетливо прослеживается влияние содержания  $ZrO_2$  на процессы структурообразования, происходящие при нагревании фритт.

Так, фритта 0P, в составе которой отсутствует диоксид циркония, образует стекло без признаков фазового разделения. У фритты 05P, содержащей диоксид циркония, отмечаются процессы кристаллизации с образованием цирконийсодержащих кристаллических фаз, а у фритты P при температуре  $1150 \pm 10$  °С вследствие активного кристаллизационного процесса, обусловленного присутствием значительного количества  $ZrO_2$ , наблюдается двухфазная структура, сформированная кристаллической цирконийсодержащей и стекловидной фазами.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности сколов образцов термообработанных сырьевых композиций K1 – K3 и K4 – K6 с использованием фритт серии P и П соответственно позволило сделать вывод о том, что основная роль в формировании стеклокристаллической структуры принадлежит именно составу многокомпонентной сырьевой композиции, а присутствие фриттованного компонента оказывает влияние на процессы стеклообразования и способствует более раннему появлению жидкой фазы. В конечном итоге температура, близкая к оптимальной температуре обжига покрытий плиток для полов в условиях производства ( $1160 \pm 10$  °С), приводит к формирова-

Таблица 2. Данные рентгенофазового исследования фритт

Фритт	Фазовый состав (1150 ± 10 °С)	Композиция	Фазовый состав (1150 ± 10 °С)
0P	Аморфная (стекло)	K1	Циркон ( $ZrSiO_4$ ), кварц ( $\alpha-SiO_2$ ), анортит ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ )
05P	Циркон ( $ZrSiO_4$ )	K2	Циркон ( $ZrSiO_4$ ), кварц ( $\alpha-SiO_2$ ), анортит ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ )
P	Циркон ( $ZrSiO_4$ )	K3	Циркон ( $ZrSiO_4$ ), кварц ( $\alpha-SiO_2$ ), анортит ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ )
0П	Диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ )	K4	Циркон ( $ZrSiO_4$ ), бадделейт ( $ZrO_2$ ), диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ ), кварц ( $\alpha-SiO_2$ )
05П	Диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), циркон ( $ZrSiO_4$ )	K5	Циркон ( $ZrSiO_4$ ), бадделейт ( $ZrO_2$ ), диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ ), кварц ( $\alpha-SiO_2$ )
П	Диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), циркон ( $ZrSiO_4$ ), $Ca_2ZrSi_4O_{12}$	K6	Циркон ( $ZrSiO_4$ ), бадделейт ( $ZrO_2$ ), диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ), корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ ), анортит ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), кварц ( $\alpha-SiO_2$ )

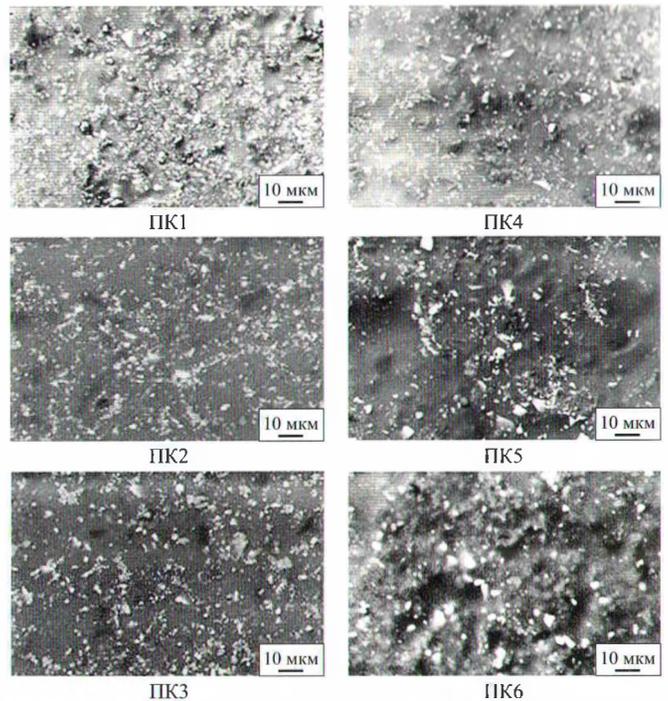


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности полуфриттованных глазурных покрытий

нию стеклокристаллической структуры образцов K1 – K6, однако отмечается более развитая кристаллизационная структура образцов K4 – K6 за счет присутствия пироксеновой кристаллической фазы помимо цирконийсодержащей.

Конкретную информацию о фазообразовании в процессе термообработки фритт и сырьевых композиций с их использованием позволило получить рентгенофазовое исследование, результаты которого приведены в табл. 2.

Таким образом, процесс фазообразования у фритт серии P в ряду 0P → 05P → P отличается тем, что первая представляет собой стекло, вторая и третья в качестве основной и единственной кристаллической фазы содержат циркон, а при термообработке фритт серии П в ряду 0П → 05П → П первая уже закристаллизована и представлена диопсидом, вторая — цирконом и диопсидом предположительно в равных количествах, а третья помимо перечисленных фаз содержит соединение  $Ca_2ZrSi_4O_{12}$ .

Термообработка сырьевых композиций K1 – K6 при указанной температуре приводит к формированию стеклокристаллической структуры. Фазовый состав композиций K1 – K3 представлен цирконом ( $ZrSiO_4$ ), кварцем ( $\alpha-SiO_2$ ), анортитом ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) и корундом ( $\alpha-Al_2O_3$ ), а фазовый состав композиций K4 – K6 — цирконом ( $ZrSiO_4$ ), бадделейтом ( $ZrO_2$ ), диопсидом ( $CaMgSi_2O_6$ ), анортитом ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), корундом ( $\alpha-Al_2O_3$ ) и кварцем ( $\alpha-SiO_2$ ).

Таким образом, процесс фазообразования в сырьевых композициях с использованием фритт серий P и П практически идентичен, что свидетельствует о преимущественной роли сырьевых компонентов, количество которых составляет 77,5 % у композиций K1 – K3 и 80 % у композиций K4 – K6.

В условиях ОАО “Керамин” (г. Минск) из сырьевых композиций K1 – K6 были получены соответствующие глазурные покрытия ПК1 – ПК6, которые имеют однородную стеклокристаллическую структуру (рис. 2) с равномерным распределением кристаллов глушащих фаз. При этом у покрытий с использованием бесциркониевых фритт (ПК1 и ПК4) размеры кристаллов  $ZrSiO_4$  не превышают 1 – 2 мкм, светорассеивающая способность достигает 400 – 450  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о высокой степени заглушенности. Характерной особенностью стеклокристаллических покрытий является их матовая шелковистая фактура поверхности и высокая белизна.

Физико-химические и декоративно-эстетические характеристики покрытий приведены в табл. 3. Анализ показателей свойств позволил рекомендовать в качестве оптимальных покрытия ПК1 и ПК4, синтезированные с использованием бесциркониевых фритт 0P и 0П соответственно, однако в случае применения последней отмечается некоторое уменьшение микротвердости и ухудшение показателей блеска и белизны.

По мнению авторов, это связано с активным формированием диопсида, суммарное количество которого в покрытии складывается из образованного как во фриттованной составляющей, так и в нефриттованной, что подтверждается данными дифференциально-термического анализа, представленными на рис. 3. Так, на кривой 1, соответствующей композиции покрытия ПК1,

Таблица 3. Характеристика покрытий после обжига

Показатель	Свойства покрытий после обжига					
	ПК1	ПК2	ПК3	ПК4	ПК5	ПК6
Температура обжига, °С	1150 ± 10	1150 ± 10	1150 ± 10	1150 ± 10	1150 ± 10	1150 ± 10
Микротвердость, МПа	9560	9400	9100	7590	7320	7250
Твердость по шкале Мооса	7 – 8	7 – 8	7 – 8	6 – 7	6 – 7	6 – 7
Степень износостойкости	4 – 3	4 – 3	4 – 3	3	3	3
ТКЛР, 10 <sup>-7</sup> К <sup>-1</sup>	68,26	69,59	69,92	69,78	69,95	70,40
Термостойкость	125	125	125	125	125	125
Фактура			Матовая шелковистая			
Блеск, %	14	16	17 – 18	15	17	20
Белизна, %	83	80	80	68	70	71
Химическая устойчивость	Соответствует требованиям НТД					

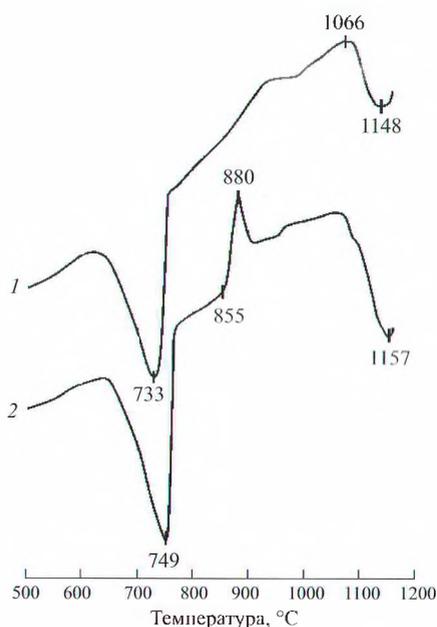


Рис. 3. Термограммы сырьевых композиций ПК1 (1) и ПК4 (2)

не наблюдается экзотермического эффекта с максимумом при температуре 880 °С, который присутствует на кривой 2, соответствующей кристаллизации диопсида при нагревании композиции покрытия ПК4. Эти данные коррелируют с результатами рентгенофазового анализа поверхности покрытий, фазовый состав которых представлен реликтовым цирконом ( $ZrSiO_4$ ), корундом ( $\alpha-Al_2O_3$ ), анортитом ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) в покрытии ПК1 и дополнительными кристаллическими фазами диопсидом ( $CaMgSi_2O_6$ ) и акерманитом ( $Ca_2AlSi_2O_7$ ) в покрытии ПК4.

Электронно-микроскопическое изображение поверхности покрытий ПК1 и ПК4 (см. рис. 2) свидетельствует о более однородной равномерной стеклокристаллической структуре первого, причем кристаллы циркона имеют меньшие размеры (1 – 3 мкм). Структура покрытия ПК4 менее плотная из-за наличия дополнительных пироксеновых фаз цепочечного структурного мотива и более крупных кристаллов циркона, достигающих 5 – 7 мкм, не совсем равномерно распределенных в стекловидной матрице. Кроме

того, диопсид (моноклинный, бесцветный или сероватый) не является глушителем и в силу своих кристалло-химических особенностей может разрыхлять структуру стеклокристаллического покрытия из-за одновременного присутствия простых координационных соединений (корунд), каркасных ( $\alpha$ -кварц) и островных (циркон).

Более активный процесс образования стекловидной фазы происходит в интервале температур 1050 – 1150 °С в покрытии ПК4, о чем свидетельствует кривая ДТА (см. рис. 3) и наряду с вышеуказанным приводит также к снижению показателей свойств.

Исследования подтвердили целесообразность применения в качестве фриттованной составляющей для получения высокоизносостойчивых полуфриттованных стеклокристаллических покрытий бесциркониевых фритт, что обеспечивает сокращение суммарных топливно-энергетических затрат на производство плиток для полов за счет снижения температуры синтеза фритты на 80 – 100 °С. Разработанные покрытия хорошо заглажены, белого цвета, матовой фактуры, имеют степень износостойкости 3 – 4, могут окрашиваться пигментами широкой цветовой гаммы и широко использоваться в условия повышенного износа в местах с интенсивным движением людского потока.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Носова З. А. Циркониевые глазури. М.: Стройиздат, 1973. 192 с.
- Грум-Гржимайло О. С. Светорассеивающие стеклокристаллические глазури для строительной керамики скоростного обжига: дис. ... д-ра техн. наук / Моск. хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менделеева. М., 1988. 32 с.
- Штейнберг Ю. Г. Стекловидные покрытия для керамики. Л.: Стройиздат, 1989. 193 с.
- Калинина А. М., Тузучева И. Я., Филипович В. Н. Зависимость кинетики кристаллизации  $ZrSiO_4$  от степени дисперсности частиц исходного стекла циркониевой глазури // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 3. С. 306 – 311.
- Левцкий И. А., Баранцева С. Е., Мазура Н. В. Особенности структуро- и фазообразования в цирконийсодержащих фриттах и глазурях // Стекло и керамика. 2009. № 7. С. 25 – 28.
- Левцкий И. А. и др. Процессы формирования полуфриттованных износостойких цирконийсодержащих покрытий керамических плиток для полов // Тр. БГТУ. Сер. III. Химическая технология неорганических веществ. Минск, 2009. Вып. XVII. С. 34 – 39.