

**И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, Д.В. Кучерова, О.В. Кичкайло**

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

## **ГЛУШЕНИЕ ГЛАЗУРЕЙ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА**

***Аннотация.** Приведены результаты формирования глазурных полуфриттованных покрытий с использованием в качестве глушителей оксидов церия, молибдена и вольфрама, предназначенных для глазурования керамических плиток. Определены декоративные характеристики и основные физико-химические свойства покрытий, сформированных при температуре обжига  $1200\pm 2$  °C и продолжительности  $60\pm 2$  мин.*

**I.A. Levitskii, M.V. Dyadenko, D.V. Kucherova, O.V. Kichkailo**

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

## **OPACIFICATION GLAZES USING CERIUM, MOLYBDENUM AND WOLFRAM OXIDES**

***Abstract.** The results of the glazed semi-fritted coatings formation using cerium, molybdenum and wolfram oxides as opacifying agents, for glazing ceramic tiles are presented. It was determinate decorative characteristics and physic-chemical properties of coatings formed at a firing temperature of  $1200\pm 2$  °C for  $60\pm 2$  min.*

Наиболее распространенным глушителем, обеспечивающим получение глазурей белого цвета при изготовлении различных типов керамических плиток, являются соединения циркония. Они вводятся в состав покрытий как при варке фритта, так и при приготовлении полуфриттованных и сырых глазурей. Количество вводимого оксида циркония ( $ZrO_2$ ) в составах покрытий составляет от 5 до 12 мас. % [1,2]. Повышение степени глушения обеспечивается одновременным введением  $ZrO_2$  и  $ZnO$ .

Стоимость соединений циркония на мировом рынке постоянно растет. Кроме того, используемые цирконийсодержащие материалы поставляются из Италии, характеризуются повышенным уровнем радиации, что требует соблюдения ряда мер безопасности при их хранении и использовании.

В этой связи исследования составов глазурных покрытий направлены на изыскание эффективных глушителей для получения белых глазурных покрытий. Нами проведены исследования по

использованию в качестве глушителей оксидов церия, молибдена и вольфрама. Установлено, что эти соединения обеспечивают устойчивое глушение стекол и стекловидных покрытий [1,2].

Известно применение оксида церия для получения фриттованных глазурных покрытий в составах, применяемых в производстве керамической плитки и майоликовых изделий [2].

Антибактериальное действие  $\text{MoO}_3$  [3], известно при его применении для металлических изделий.

Приведенные в статье результаты получения полуфриттованных глушенных глазурей касаются производства керамогранита, обжигаемого при температуре  $1200 \pm 5$  °С, при продолжительности процесса обжига  $60 \pm 2$  мин.

Базовым составом для получения покрытий явилась полученная нами в результате многочисленных исследований матрица полуфриттованного состава, включающая следующие исходные сырьевые материалы, мас. %: фритта прозрачной глазури марки 2/154 20,0–42,5; доломитовая мука класса 4 марки А 17,5–20,0; индивидуально вводимые оксиды-глушители  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  5,0–15,0. Интервал шага исследований содержания компонентов составил 2,5 %. Постоянными составляющими глазурей являлись глинозем марки NO – 105; кварцевый песок марки ОВС – 050; каолин КН – 85; глина огнеупорная Гранитик-Веско; полевой шпат ПШС – 0,02–21. Их общее количество составило 45 мас. %.

В составе суспензий применялась фритта производственного состава 2/154, используемая на ОАО «Керамин», синтезированная в системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Варка фритты осуществлялась при температуре  $1450 \pm 10$  °С в газопламенной печи. Фритта рентгеноаморфна, температура ее размягчения составляет 580 °С. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) –  $67,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Приготовление глазурных суспензий производилось мокрым помолом составляющих в шаровой мельнице Speedy (Италия) при установленной для каждого состава влажности суспензии и тонины помола, определяемой остатком на сите №0063 в количестве 0,3–0,5 мас. % сырья. В качестве электролитов вводилось 0,2 мас. % триполифосфата натрия, а также карбоксиметилцеллюлоза для улучшения сцепления глазури с керамической основой в количестве 0,05 мас. %. Обе добавки содержались сверх 100 % составляющих.

Приготовленные глазурные суспензии очень сильно отличались по их влажности. Так, введение добавок оксида молибдена потребовало увеличения влагосодержания суспензии до 38–48 %, при которой

обеспечивалась требуемая текучесть глазурного шликера, позволяющая наносить его на поверхность керамогранита. Плотность суспензии для них составляла 1720–1780 кг/м<sup>3</sup>. Для суспензий, содержащих добавки оксидов церия и вольфрама, влажность суспензии находилась в пределах 32–35 %, плотность глазурного шликера составляла 1800–1820 кг/м<sup>3</sup>.

Приготовленные суспензии выстаивались в течение 3-х суток, а затем наносились с помощью фильеры на поверхность высушенного до влагосодержания не более 2 % полуфабриката керамогранита. Далее образцы подсушивались при температуре 120±5 °С в течение 30 мин, а затем обжигались в промышленной конвейерной печи FMS–2950 при 1200±5 °С в течение 60 мин в промышленных условиях ОАО «Керамин».

Исследованием глазуροобразования полученных покрытий установлено, что применяемые оксиды-глушители обеспечивают различное влияние на процессы формирования глазурей. Общим для всех составов является недостаточная степень глушения и получение полупрозрачных покрытий при добавке 5,0 мас. % глушащих оксидов. Эти глазури имеют близкие значения белизны, составляющие 55–60 %, для цериевых составов – 72–75 %. Кроме того, оксид церия не обеспечивает качественное покрытие при низком содержании фритты и доломита, составляющем 20,0–25,0 мас. % и 17,5 мас. % соответственно. При этом формируются глазури каменистой матовости, недостаточной растекаемости и разлива. Это обусловлено высокой температурой плавления CeO<sub>2</sub>. По флюсующему действию исследуемые оксиды могут быть расположены в следующем порядке MoO<sub>3</sub>→WO<sub>3</sub>→CeO<sub>2</sub>.

Сформированные молибден- и вольфрамсодержащие качественные покрытия имеют высокую белизну, бархатную матовость покрытий, хорошую укрывистость и разлив.

Блеск церийсодержащих глазурей находится в широком интервале значений – 6–10 %. Для глазурей, содержащих MoO<sub>3</sub>, обеспечивается блеск в интервале 12–15 %, они имеют матовую фактуру. Вольфрамсодержащие глазури также матовые и характеризуются блеском 15–26 %. Таким образом, блеск покрытий снижается при введении исследуемых оксидов в следующей последовательности: CeO<sub>2</sub>→WO<sub>3</sub>→MoO<sub>3</sub>, что находится в соответствии со значениями температуры плавления оксидов-глушителей.

Церийсодержащие глазури при корректировке состава глазурной матрицы с увеличением содержания фритты и доломита до 42,5 и 20,0

мас. % соответственно, обеспечили блеск до 39–56 %.

Белизна глазурных покрытий определялась количеством введенных глушащих оксидов переменной валентности и не зависит от химического состава глазурной матрицы. Так, наиболее высокие значения белизны характерны для молибденсодержащих покрытий, сформированных при содержании 7,5–15,0 мас. %  $\text{MoO}_3$ . Их показатели незначительно (на 1–2 %) возрастали с повышением содержания  $\text{MoO}_3$  и составляют 69–75 %. Белизна вольфрамсодержащих глазурей исследованных составов в аналогичном интервале его содержания составляет 58–73 %. Для церийсодержащих покрытий скорректированных составов значения белизны лежат в интервале 55–70 % при использовании в их составах матрицы, содержащей повышенное количество фритты и доломита.

Следует отметить, что значения ТКЛР глазурной матрицы различались незначительно и их показатели находились в интервале  $(78,4–79,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Ее блеск составил 72–75 %, покрытие прозрачное.

В процессе исследования формирования глазурей установлено, что глушение глазурных покрытий оксидами церия, молибдена и вольфрама зависит, прежде всего, от значений показателя преломления используемых глушителей, и оно возрастает в ряду:  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{MoO}_3$ . Значения показателей преломления в указанном ряду составляют соответственно  $2,0 \rightarrow 2,5 \rightarrow 3,7$ .

Интенсивность глушения определялась также разностью между показателем преломления стекловидной фазы, которая составляла для матрицы глазурного покрытия 1,56–1,58 и глушителя, а также степенью растворимости глушителя в расплаве глазури. Это позволяло заключить, что оксиды-глушители практически инертны по отношению к стекловидной фазе. Они, очевидно, имеют ограниченную растворимость в расплаве глазурной матрицы и в малой степени выкристаллизовываются из расплава при его охлаждении, а также не склонны образовывать с другими компонентами стекол новые кристаллические соединения, способствующие глушению.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), определялся с помощью электронного дилатометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 20–400 °C при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5 °C/мин.

Установлено, что значения ТКЛР покрытий также в значительной степени зависят от введенных глушащих добавок. Керамическая основа характеризуется ТКЛР, составляющим  $76,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Глазури, содержащие  $\text{MoO}_3$  имеют наиболее высокие

значения ТКЛР, составляющие  $(78,2-79,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Для вольфрамсодержащих покрытий эти значения находятся в интервале  $(74,8-75,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Церийсодержащие глазури, которые отличались составом глазурной матрицы, имели значения ТКЛР, лежащие в интервале  $(74,3-75,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

ТКЛР покрытий возрастал по мере увеличения содержания оксидов-глушителей вследствие более высоких значений линейного расширения добавок (по сравнению с глазурной матрицей). По влиянию типы глушащих добавок располагаются в ряду:  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{WO}_3 \rightarrow \text{CeO}_2$ .

Растекание глазурных покрытий также отличается для исследованных глушащих добавок и свидетельствует, что уже при низких концентрациях  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  поверхностное натяжение значительно снижается по сравнению с глазурной матрицей, не содержащей оксида-глушителя.  $\text{CeO}_2$  обладает неактивным поверхностным натяжением глазурного расплава и не обеспечивает высокую степень его разлива. Полученные результаты совпадают с данными о влиянии исследованных оксидов на характер поверхностного натяжения силикатных расплавов [1].

Истираемость глазурных покрытий, заглушенных оксидами церия, молибдена и вольфрама определялась для образцов с оптимальным их содержанием, составляющим 7,5 мас. % на абразиметре JSO-8 «Gabtес» (Италия). Степень их истираемости составляет 2 по ГОСТ 27180.

Результаты исследований показали возможность применения указанных оксидов в составах глушеных глазурей для керамогранита.

*Данные исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № Х22УЗБ–023.*

#### **Список использованных источников**

1. Аппен, А.А. Химия стекла/ А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1970–352 с.

2. Штейнберг, Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики/ Ю.Г. Штейнберг, Э.Ю. Тюрн. – Л.: Стройиздат, 1989. – 192 с.

3. Antimicrobial activity of transition metal acid  $\text{MoO}_3$  prevents microbial growth on material surfaces/ Zollfrank C. [et. al.] // Materials Science and Engineering C. – 2012. – N32 – P. 47–54.