

## ВЛИЯНИЕ $\text{CeO}_2$ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Голуб А.О., студент 4 курса

Научный руководитель: д-р техн. наук, профессор Левицкий И.А.  
*УО «Белорусский государственный технологический университет»  
г. Минск, Беларусь*

В керамическом производстве по-прежнему актуальной проблемой является использование эффективных глушителей, обеспечивающих высокую степень белизны глазурных покрытий.

Большинство производств по выпуску керамических глазурованных изделий используют в качестве глушителя диоксид циркония и его соединения. В связи со значительным спросом цены на эти материалы постоянно возрастают. Кроме того, природные соединения циркония обладают повышенной радиоактивностью, что требует соблюдение действующих норм по хранению и применению указанных материалов.

Целью данных исследований явилось изучение возможности применения диоксида церия ( $\text{CeO}_2$ ) в составе полуфриттованных глазурей для керамогранита в качестве глушителя.

Известно применение  $\text{CeO}_2$  в составе стекол [1] и фриттованных глазурных покрытий низкотемпературного обжига [2].

Отличительной особенностью получения исследуемых глазурных покрытий является как использование полуфриттованных составов, так и повышенная температура формирования покрытий, составляющая  $1200 \pm 5$  °С при продолжительности процесса обжига  $60 \pm 2$  мин, которая обеспечивается в конвейерных роликовых печах обжига.

Диоксид церия характеризуется высоким показателем преломления, составляющим 2,14. Средний температурный коэффициент его линейного расширения (ТКЛР) в интервале 100 – 500 °С составляет  $86 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>.

Диоксид церия не образует соединения с большинством оксидов, входящих в состав глазурей; температура его плавления составляет порядка 2700 °С [3].

В качестве основы для получения полуфриттованной глазури выбрана многокомпонентная система исходных сырьевых материалов, обеспечивающая синтез качественных глазурных покрытий.

Состав сырьевой смеси включал следующие переменные составляющие, мас. %: фритта прозрачной глазури 25,0 – 42,5 %; доломит 17,5 – 20,0; диоксид церия 5,0 – 15,0 %. Постоянными составляющими явились полевой шпат, кварцевый песок, глинозем, глина огнеупорная и каолин мокрого обогащения. Содержание постоянных составляющих при

выбранном их соотношении составляло 45 мас. %. Шаг варьирования содержания их в шихте глазури составлял 2,5 мас. %.

В качестве фриттованной составляющей применялась фритта прозрачной глазури, характеризующаяся высоким содержанием СаО, полученная в оксидной системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ . Температура варки фритты составляла  $1450 \pm 10$  °С, ее ТКЛР составлял  $65,7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , температура размягчения – 575 °С. Фритту варили в газопламенной печи лабораторного типа.

Приготовление глазурных суспензий экспериментальных составов осуществлялось мокрым помолом составляющих в лабораторной мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,4 – 0,6 мас. % сырья при влажности суспензии 36 – 38 %. В качестве добавки, обеспечивающей требуемые реологические характеристики и ускоряющей процесс помола, использовался триполифосфат натрия, вводимый в количестве 0,2 мас. % сверх 100 % составляющих глазури.

Рабочая плотность глазурной суспензии составляла 1810 – 1820 кг/м<sup>3</sup>.

После выстаивания в течении 3-х суток суспензия наносилась на поверхность полуфабриката керамогранита, высушенного до влагосодержания не более 2 %, методом полива. Влажность полуфабриката керамогранита составляла 2,1 – 2,3 %.

Нанесенное покрытие высушивалось до влажности 1,8 – 2,0 % и обжигалось в промышленных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск) при температуре  $1200 \pm 5$  °С в течении  $60 \pm 2$  мин в конвейерной роликовой печи.

В процессе исследований установлено, что качественные глазурные покрытия формируются в области содержания  $\text{CeO}_2$ , составляющим 7,5 – 15 мас. %.

При введении 5 мас. %  $\text{CeO}_2$  наблюдалось недостаточное глушение покрытия с его блестящей фактурой. При более высоком содержании диоксида церия обеспечивалось качественное глушеное глазурное покрытие полуматовой (7,5 – 10 мас. %  $\text{CeO}_2$ ) и матовой (12,5 – 15 мас. %  $\text{CeO}_2$ ) фактуры. Блеск покрытий измерялся на блескомере фотоэлектрическом ФБ-2 при использовании в качестве эталона черного увиолевого стекла. Блеск покрытий составлял соответственно 36 – 42 и 28 – 35 %.

ТКЛР покрытий определялся с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 20 – 300 °С и составил  $(73,8 - 77,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  при значениях ТКЛР керамической основы, составляющей  $76,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Белизна качественных глазурных покрытий, содержащих 7,5 – 15,0 мас. %  $\text{CeO}_2$ , составляла 67 – 85 % и определялась преимущественно содержанием в их составе глушащего оксида  $\text{CeO}_2$ . Область оптимальных составов характеризовалась содержанием  $\text{CeO}_2$  в количестве 7,5 –

10,0 мас. %. Для исследования применялся белизнамер ФБ-2 (Россия) с баритовой пластиной в качестве эталона.

Микротвердость качественных глазурных покрытий измерялась с помощью прибора Wolpert Wilson Instruments (Германия) и составляла 5196 – 5633 МПа, возрастая с повышением количества введенного  $\text{CeO}_2$ .

Степень истираемости покрытий согласно ГОСТ 27180 составила 3. Для этого исследования использовался абразиметр JSO-8 «Cabtec» (Италия).

Химическая стойкость в соответствии с ГОСТ 27180 определялась к растворам № 1 и № 2 и обеспечивалась в течении 24 ч, а к раствору № 3 – в течении 48 ч. По химической стойкости плитки относились к классу GA.

Покрытия отвечают требованиям ГОСТ 27180 по термической устойчивости.

Рентгенофазовым анализом, выполненным на установке D8 Advance фирмы Bruker (Германия) при  $\text{CuK}_\alpha$  – излучении, установлено наличие кристаллических образований  $\text{CeO}_2$  и анортита ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ).

Электронно-микроскопическим исследованием с помощью электронного микроскопа JSM-5610LV (Япония), определено, что поверхность скола глазурного покрытия представлена кристаллической и стекловидной фазами. Присутствуют единичные редко рассеянные округлые поры размером от 0,5 до 12 мкм. Кристаллические образования обособлены, размер их составляет от 0,15 до 8 мкм и они занимают 8 – 10 % площади изображения. Мелкие кристаллы имеют форму, близкую к изометричной, светлоокрашены. Можно полагать, что они принадлежат реликтовому диоксиду церия. Присутствуют также более крупные кристаллы, по форме близкие к пластинчатым. Размеры их составляют до 10 – 12 мкм по наибольшему измерению. Последние можно отнести к кристаллам анортита.

Проведенные исследования позволяют заключить о возможности применения диоксида церия в составах полуфриттованных глушеных глазурей для керамогранита. Глушение покрытий обеспечивалось преимущественно за счет реликтовых кристаллов  $\text{CeO}_2$  и кристаллических новообразований анортита.

Глазурные покрытия оптимального состава, содержащие 10 мас. %  $\text{CeO}_2$ , прошли испытание в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск) на антибактериальную активность и обладают биоцидными свойствами к тест-штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Она составляет 0,71 при гибели колониеобразующих единиц 84 % согласно ISO 22196:2011.

**Список использованных источников:**

- 1 Аппен А. А. Химия стекла. Л. : Химия, 1970. 352 с.
- 2 Штейнберг Н. Г., Тюрн Э. Ю. Стекловидные покрытия для керамики. Л. : Стройиздат, 1989. 193 с.
- 3 Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л. : Наука, 1970. 201 с.