

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
Д.В. Кучерова, соискатель (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ WO_3 НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Оксид вольфрама WO_3 в стеклах и стекловидных покрытиях выполняет функцию плавня и глушителя-кристаллизатора. Показатель преломления оксида вольфрама (VI) составляет 2,5; температура плавления – 1200 ± 5 °С [1]. Кроме того, уже при небольших концентрациях WO_3 способен сильно снижать поверхностное натяжение силикатных расплавов, что обеспечивает повышение кроющей способности глазурей [2].

В работе исследовалась возможность получения глушеных полуфриттованных глазурей для керамогранита, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, включая антибактериальную активность.

В данной работе исследована многокомпонентная система исходных сырьевых компонентов, обеспечивающая формирование полуфриттованных покрытий, включающая в качестве переменной составляющей следующие сырьевые материалы и их количество, мас. %: доломит 17,5–22,5; фритта прозрачной многокальциевой глазури. Постоянными составляющими шихты являлись полевой шпат, глинозем технический, кварцевый песок, а также глина огнеупорная и каолин мокрого обогащения, общее количество которых составляло 42,5 мас. %. Интервал содержания компонентов исследовался с шагом в 2,5 мас. %. Соотношение постоянных составляющих глазурной шихты выбиралось экспериментально для обеспечения требуемых характеристик покрытия. Количественно преобладал полевой шпат, а остальные постоянные составляющие вводились примерно в равных количествах.

Использовалась фритта прозрачной глазури, синтезированная в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Температура варки составляла 1450 ± 10 °С, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале 20–300 °С – $65,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Фритта рентгеноаморфна.

В качестве электролитов и связующих в глазурные суспензии сверх 100 % составляющих вводился триполифосфат натрия в количестве 0,2 мас. %, а также карбоксилметилцеллюлоза – 0,05 %.

Мокрый совместный помол суспензий производился до остатка на сите №0056 (10085 отв./см²) в количестве 0,5–0,6 мас. % сырья. Повышенная степень помола обеспечивала качественные характеристики разлива глазури и ее укывистости.

Глазурование высушенного до влагосодержания 2,1–2,3 % полуфабриката керамогранита производилось методом полива при рабочей плотности суспензии 1800–1820 кг/м³ при температуре 1200±5 °С, в течение 58±2 мин в промышленных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Синтезированные покрытия характеризовались матовой фактурой, достаточным разливом и растекаемостью. Составы, содержащие 5 мас. % WO₃, имели недостаточную укывистость и глушение. Дефекты поверхности глазурного слоя на всех составах отсутствовали.

Блеск и белизна покрытий определялись с помощью блеско-белизомера ФБ–2 с использованием в качестве эталона пластинок из черного увиолевого стекла и барита соответственно.

Значения блеска глазурей находились в интервале 12–18 % для составов, содержащих 5 % MoO₃, снижаясь до 11–12 % при введении 15 % MoO₃.

Белизна покрытий повышалась с количественным содержанием MoO₃. Для составов, содержащих 5 мас. % WO₃ она составляла 58–60 %, повышаясь до 71–73 % при добавке 10 мас. % WO₃ и до 74–75 % – при содержании 15 мас. % WO₃.

Значения температурного коэффициента линейного расширения изучено с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsh» (Германия) и они снижались с повышением содержания WO₃ и составляли соответственно от (67,9–69,1)·10⁻⁷ К⁻¹ при 5,0 мас. % до (62,0–63,7)·10⁻⁷ К⁻¹ – при 15,0 %-ом массовом количестве MoO₃.

Микротвердость вольфрамсодержащих покрытий исследовалась с помощью микротвердомера Wolpen Wilson (Германия). Ее значения возрастали с ростом количества введенного WO₃ и при 5,0 %-ом массовом содержании WO₃ она составляла 5818–5849 МПа, при 15 %-ом – 5910–6149 МПа.

Степень истираемости покрытий по ГОСТ 27180, определенная с помощью абразиметра JSO–8 «Cantec» (Италия), возрастала с ростом содержания WO₃ от 2 до 3 при 5 и 15 %-ом массовом содержании MoO₃ соответственно.

Покрытия обеспечивали химическую устойчивость в течение 24 ч согласно ГОСТ 27180 к растворам №1 (гипохлорит натрия при содержании активного хлора 13 %) и №2 (хлористый аммоний концентрацией 100 г/дм³) и отвечали классу GA.

Глазури отвечали требуемой термостойкости в соответствии с ГОСТ 27180. Дифференциально-сканирующей калориметрией, выполненной с помощью установки DSK 404 F3 Pegasus фирмы «Netzsh» (Германия), установлены термические эффекты, присутствующие при формировании покрытия. При 337–339 °С пологий, растянутый в температурном интервале от 264 до 489 °С экзотермический эффект может обуславливаться окислением части присутствующего в составе WO₂ до WO₃ или W₂O₅ [1] при нагревании шихты.

Выделение конституционной воды из глинистых минералов сырьевой смеси вызывало эндотермический эффект при 497–481 °С.

Неглубокий эндотермический эффект при 573–575 °С обусловлен полиморфным переходом низкотемпературного кварца в его высокотемпературную модификацию.

Наиболее глубокий эндотермический эффект характерен при 765–768 °С и связан с распадом доломита и диссоциацией MgCO₃.

Экзотермический эффект значительной интенсивности наблюдается при 918–921 °С, обусловленный формированием кристаллов низкотемпературного анортита. Этот эффект может быть невеликован процессом диссоциации (эндотермический эффект) кальциевой составляющей доломита со снижением его интенсивности.

Плавлением составляющих глазурной шихты обусловлен эндотермический эффект при 1148–1152 °С. Рентгенофазовым анализом на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия) установлено наличие кристаллических фаз анортита, WO₃ и WO₂. Антибактериальная активность покрытий оптимального состава, содержащего 10,0 мас. % MoO₃ исследовалась в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск). В отношении тест-штамма *Escherichia coli* ATCC 8739 она составила 0,33±0,3 (бактерицидная активность отсутствует), а к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 – 0,99±0,3 согласно ISO 22196–2011.

В результате проведенных исследований установлена возможность применения WO₃ для получения глушеных бактерицидных покрытий для керамогранита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № X22УЗБ–023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман, А.Н. Вольфрам / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия. – 1978. – 272 с.
2. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: Химия. – 1970. – 352 с.