

УДК 666.295

И. А. Левицкий, А. Н. Шиманская

Белорусский государственный технологический университет

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА, ОБЛАДАЮЩИЕ БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Проведено комплексное изучение процессов структуро- и фазообразования полуфриттованных металлизированных глазурей, синтезированных в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ (где $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$), с помощью методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выявлена взаимосвязь между химико-минералогическим составом глазурной композиции, структурой и физико-химическими свойствами покрытий. Установлено, что для получения блестящих металлизированных покрытий оксид меди (II) необходимо вводить в количестве не более 15,0 мас. %, поскольку при более высоком его содержании происходит закономерное повышение количества тенорита и (или) куприта, кроме того, CuO способствует кристаллизации анортита, являясь катализатором кристаллизации, что и приводит к снижению блеска глазурей. Определено оптимальное количество оксида меди для синтеза матовых металлизированных глазурей, которое составляет 10,0–11,5 мас. %. Установлено, что блестящие глазурные покрытия, полученные в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$, обладают высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, равной 2,89 и 2,56 соответственно, что позволяет применять керамогранит, декорированный ими, в медицинских и детских учреждениях, химических лабораториях, объектах пищевой промышленности, бассейнах.

Ключевые слова: металлизированная глазурь, керамогранит, кристаллические фазы, структура, степень износостойкости.

I. A. Levitskiy, A. N. Shimanskaya

Belarusian State Technological University

BIOCIDAL METALLIC GLAZES FOR PORCELAIN FLOOR TILES

The features of structure and phase formation of semi-fritted metallic glazes in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ and $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ systems (where $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}$; $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$) using X-ray diffraction methods, the microscanning electron microscopy, infrared spectroscopic analysis and differential scanning calorimetry were investigated.

The correlation between the chemical, mineralogical composition, the structure and physicochemical properties of the glaze was reveal. It was found that in order to obtain glossy metallic coatings, copper (II) oxide should be introduced in an amount of no more than 15.0 wt. %. Since, the amount of tenorite and / or cuprite increases where concentrations were higher, Moreover, CuO as a catalyst of crystallization promotes formation of anorthite, which leads to a decrease in gloss. The optimal amount of copper oxide for the synthesis of matte metallic glazes is determined, which is 10.0–11.5 wt. %.

The glossy glaze coatings obtained in the $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO}$ system have high antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* strains that equal to respectively by 2.89 and 2.56. This fact allows the use of glazed porcelain floor tile in medical and children's institutions, chemical laboratories, factories producing food, and swimming pools.

Key words: metallic glaze, porcelain floor tile, crystalline phases, structure, abrasion resistance.

Введение. Глазури с эффектом металлизации, несмотря на свои высокие декоративно-эстетические характеристики, начали использоваться при производстве керамических плиток сравнительно недавно, поскольку современные технологии производства керамогранита предусматривают термообработку изделий в окислительной атмосфере, что затрудняет использование традиционных методов получения металлизированных покрытий. Известны два основных метода синтеза глазурей с эффектом

металлизации [1]. Первый предусматривает нанесение растворов золота, платины или серебра на готовые изделия с последующей термообработкой. Однако ввиду высокой стоимости применяемых материалов этот метод не находит широкого применения для получения керамических плиток. Кроме того, необходимость повторного обжига существенно увеличивает топливно-энергетические затраты. Для осуществления второго метода используются печи с восстановительной атмосферой.

Несмотря на сложность получения стабильного эффекта металлизации в условиях обжига керамических плиток в окислительной атмосфере, некоторым исследователям [2–6] удалось разработать составы фриттованных глазурей для получения металлизированных покрытий керамических плиток. Так, авторы [2] с целью синтеза подобных глазурей в интервале температур 850–1000°C изучали систему $B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O - CuO$, количество оксида меди (II) в которой варьировалось от 5 до 20%¹. Полученные полупрозрачные покрытия отличались зеленой цветовой гаммой. Коллектив авторов [3] разработал составы глазурей в системе $K_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - Fe_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$, эффект металлизации в них обеспечивается за счет кристаллизации фосфида железа (FeP_4) и гематита (Fe_2O_3). В работе [4] фриттованные металлизированные глазури для керамогранита синтезированы в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - CuO - Na_2O - ZnO - CaO$, содержание CuO в которой составляет 12 мол. %. Декоративный эффект в данных покрытиях обусловлен образованием тенорита и сегрегации металлической меди на поверхности глазури. Для синтеза многофункциональных металлизированных глазурей для декорирования керамогранита, обладающих гидрофобной поверхностью, J. J. Reinoso и другие [5] вводили в готовую глазурь (Kerafrit S. A.) наночастицы меди в количестве 5–25%. M. J. Cabrega и другие [6] предложили составы стеклокристаллических глазурей, которые содержат следующие компоненты, %: $SiO_2 - 24-51$, $Al_2O_3 - 7-21$, $Fe_2O_3 - 10-30$ и $P_2O_5 - 7-27$. Эффект металлизации в данных покрытиях обеспечивается за счет кристаллизации фосфата железа с модифицированной структурой. С. Siligardi и другие [7] получили церийсодержащие металлизированные глазури для керамических плиток, декоративный эффект в которых обусловлен образованием на поверхности тонкого слоя кристаллов SeO_2 .

Принимая во внимание вышеизложенное, а также тот факт, что оксиды меди обладают выраженными антибактериальными свойствами [8, 9], в настоящем исследовании изучалась возможность синтеза медьсодержащих металлизированных полуфриттованных покрытий, а также глазурей, содержащих оксиды меди и железа. В качестве основы для синтеза принята система $SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - RO - R_2O$ (где $RO - CaO, MgO$; $R_2O - Na_2O, K_2O$) [10], поскольку глазурные покрытия для керамогранита должны обеспечивать не только высокую

декоративность, но и требуемые эксплуатационные характеристики изделиям.

Основная часть. Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей наряду с полевым шпатом, оксидом меди (II), доломитовой мукой, кварцевым песком, глиноземом, каолином и огнеупорной глиной включала 13–30% фритты. В глазури серии 1, 3 вводилась фритта 2-154, которая используется для получения прозрачных глазурных покрытий для керамогранита и имеет следующий состав, %: $SiO_2 - 46,89$; $CaO + MgO - 39,87$; $B_2O_3 - 6,45$; $Al_2O_3 - 3,46$; $ZrO_2 - 2,10$; $Na_2O + K_2O - 1,23$. Покрытия серии 2 и 4 содержали фритту ОР [11], применяющуюся в составах глушеных износостойких покрытий, поскольку она в процессе термообработки обеспечивает равномерную объемную кристаллизацию анортита в глазурях. Также необходимо отметить, что Fe_2O_3 в глазурные композиции серии 3 и 4 вводился оксидом железа (III) квалификации химически чистый и базальтом соответственно. Химический состав синтезированных глазурей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химические составы глазурей, %

| Оксид | Содержание оксидов в глазурях серии | | | |
|--------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiO_2 | 37–44 | 38–44 | 35–41 | 37–42 |
| Al_2O_3 | 15–17 | 21–23 | 13–15 | 19–22 |
| ΣRO^* | 15–23 | 11–13 | 17–23 | 14–18 |
| ΣR_2O^{**} | 5–6 | 6–8 | 5–6 | 2–4 |
| CuO | 11–22 | 12–22 | 10–19 | 8–15 |
| B_2O_3 | 1–2 | 1–2 | 1–2 | 1–2 |
| Fe_2O_3 | – | – | 5–7 | 5–8 |

* $CaO + MgO$.** $Na_2O + K_2O$.

Глазурный шликер готовили совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3% при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющем 1 : 1,5 : 0,5. Полученную суспензию влажностью 30–40% наносили на высушенный до влажности не более 0,5% и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурированные опытными составами образцы подвергали обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Sacmi, Италия) при температуре $(1200 \pm 5)^\circ C$ в течение (50 ± 2) мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь). Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

¹ Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание.

Следует отметить, что используемая керамическая основа характеризуется следующими физико-химическими свойствами (СТБ ЕН ИСО 10545–2007): водопоглощение – 0,14%; морозостойкость – 100 циклов, прочность при изгибе – 42,1 МПа.

После синтеза образцов глазурных покрытий проводили оценку соответствия их физико-химических свойств требованиям нормативно-технической документации.

Исследование включало определение цветовых характеристик покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измеряли на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400°C, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводили на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия), ИК-спектроскопический анализ – на ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. Thermo Scientific (США), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) – на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия). Микроструктуру глазурных покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Исследование антимикробных свойств глазурных покрытий проводили в лаборатории микробиологии РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск, Республика Беларусь), аккредитованной в области определения антибактериальной активности строительных

материалов, в том числе плитки керамической, в соответствии с ИСО 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Визуальная оценка полученных образцов показала, что в исследуемых системах сырьевых материалов формируются качественные покрытия темно-серой и черной цветовой гаммы с эффектом металлизации.

Значения физико-химических свойств глазурных покрытий определяли согласно методикам ГОСТ 27180–2001 (табл. 2). Кроме того, синтезированные глазури являются химически стойкими. Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения, сохранила блеск и целостность после воздействия раствора № 3 в течение 6 ч (ГОСТ 27180–2001).

Таким образом, при изучении физико-химических свойств установлено, что покрытия серий 1–4 отвечают требованиям нормативно-технической документации по физико-химическим свойствам, а также обладают высокой декоративностью.

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении содержания оксида меди (II) в глазурной композиции наблюдается повышение значений микротвердости покрытий, снижение их блеска и температурного коэффициента линейного расширения.

Для выявления природы возникновения металлического блеска, а также объяснения характера полученных закономерностей проведено изучение особенностей структуро- и фазообразования синтезированных глазурных покрытий.

Рентгенофазовый анализ показал, что в глазури серии 1 диагностируются тенорит (CuO) и анортит (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂).

Таблица 2

Сравнительная характеристика физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик синтезированных глазурей

| Показатели | Значения показателей для глазурей серии | | | |
|--------------------------------------|---|-------------|---------------------------------|----------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Цвет покрытий | Черный | Темно-серый | Серовато-черный | Серовато-черный |
| Фактура поверхности | Полуматовая, блестящая | Матовая | Матовая, полуматовая, блестящая | Матовая, полуматовая |
| Блеск, % | 45–100 | 16–31 | 5–100 | 34–43 |
| Твердость по шкале Мооса | 4–6 | 5–6 | 4–6 | 5–7 |
| Микротвердость, МПа | 3900–6100 | 5100–6800 | 5800–7800 | 5400–7100 |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}, K^{-1}$ | 84,9–89,5 | 67,9–74,6 | 58,7–72,1 | 59,0–73,1 |
| Термостойкость, °C | 100–200 | 150–200 | 125–150 | 125–150 |
| Степень износостойкости | 1 | 2 | 1–2 | 2 |

Однако наличие аморфного гало на рентгенограммах покрытий серии 1, а также характер дифракционных максимумов – широкие и низкие – свидетельствует о том, что они преимущественно состоят из стекловидной фазы (рис. 1).

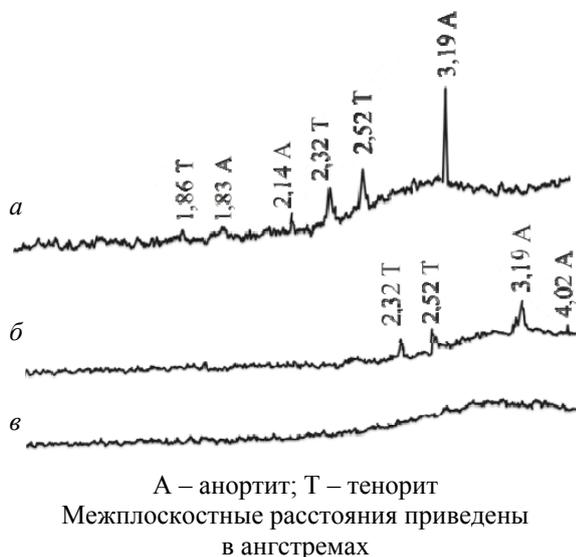


Рис. 1. Фазовый состав глазурей серии 1, содержащих следующее количество CuO и фритты, %:
 а – 17,5 и 20,0; б – 15,0 и 22,5;
 в – 12,5 и 25,0 соответственно

В глазурных покрытиях серии 3 преобладающей фазой также является стекловидная, а кристаллическая представлена теноритом и маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (рис. 2).

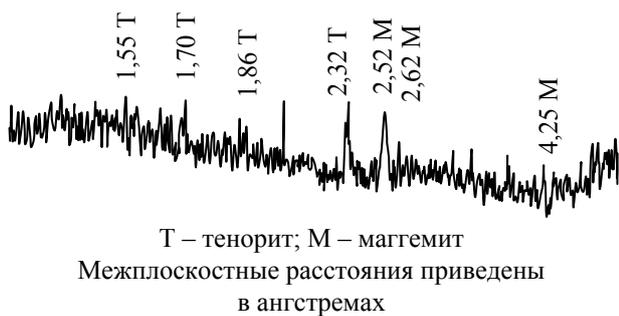


Рис. 2. Фазовый состав глазури оптимального состава серии 3, содержащей 10,0% CuO и 27,5% фритты

В глазурных покрытиях серии 2 идентифицируются следующие кристаллические фазы: тенорит, анортит и куприт (Cu_2O) (рис. 3). Фазовый состав покрытий серии 4 представлен анортитом, купритом и теноритом. В отличие от покрытий серий 1 и 3, на рентгенограммах глазурей серий 2 и 4 гало практически отсутствует.

Исследования структуры глазурей серий 1–4 методом электронной сканирующей микро-

скопии (рис. 4) подтвердили результаты рентгенофазового анализа и позволили установить, что темно-серая и черная цветовая гамма покрытий, а также эффект металлизации поверхности обеспечивается за счет наличия кристаллов тенорита.

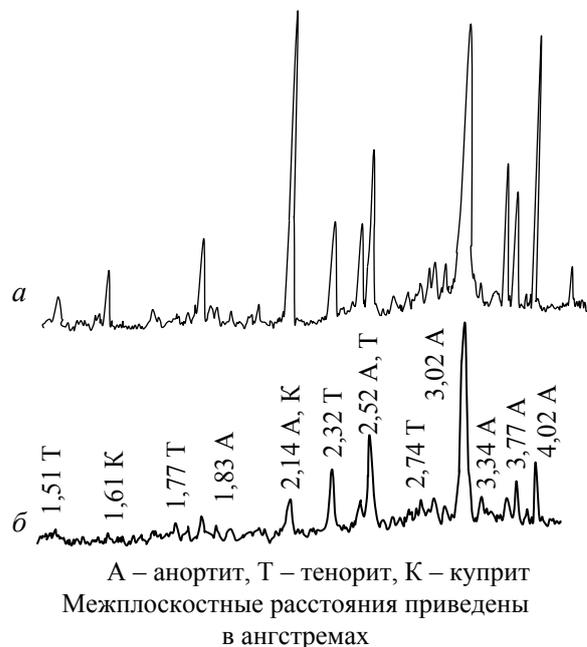


Рис. 3. Фазовый состав глазурей серии 2, содержащих следующее количество CuO и фритты, %:
 а – 17,5 и 17,0; б – 11,5 и 23,0 соответственно

Электронно-зондовым анализом определен химический состав в локальных участках покрытий серий 1 и 2 (рис. 4, точки I, II), который представлен в табл. 3.

Таблица 3
 Химический состав локальных участков по результатам микроанализа

| Содержание оксидов, % | Локальный участок | |
|-------------------------|-------------------|----------|
| | точка I | точка II |
| SiO_2 | 40,01 | 31,55 |
| Al_2O_3 | 22,91 | 16,76 |
| Na_2O | 0,01 | – |
| K_2O | 0,15 | – |
| MgO | 0,97 | 2,33 |
| CaO | 12,54 | 4,38 |
| CuO | 23,41 | 44,97 |

В табл. 3 показано, что состав покрытий в точках I и II близок к стехиометрическому составу тенорита. Наличие остальных оксидов в точках локального анализа связано с захватом элементов из близлежащего окружения (стеклофазы), изоморфным замещением элементов в кристаллических фазах, дефектностью структуры и присутствием примесей.

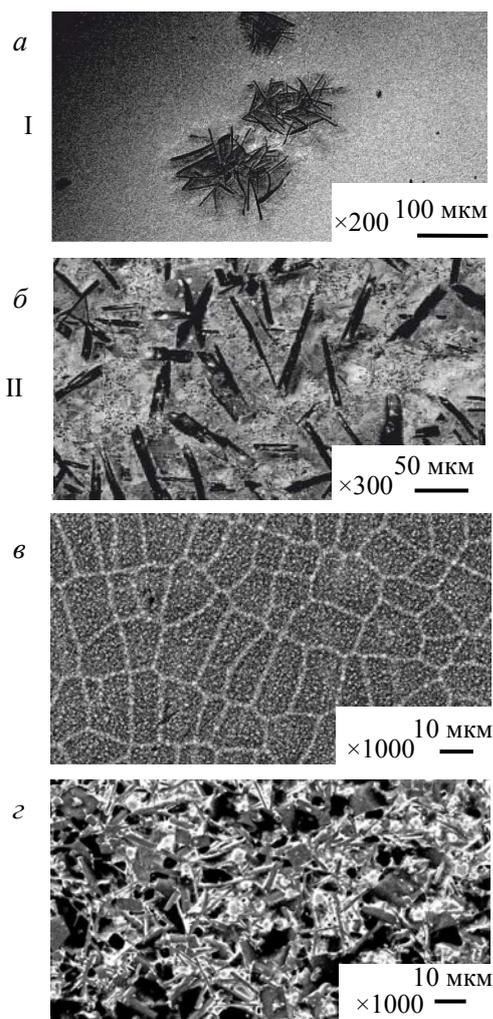


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки покрытий серии 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г), содержащих 10,0% CuO

Таким образом, при изучении особенностей структуры и фазового состава синтезированных покрытий серий 1–4 можно сделать следующие выводы:

- благодаря высокой степени закристаллизованности глазурных покрытий серий 2 и 4 для них характерна матовая фактура поверхности и более высокая степень износостойкости (табл. 2);
- при повышении содержания оксида меди в сырьевых композициях наблюдается не только закономерное увеличение количества медьсодержащих кристаллических фаз в глазурях, но и анортита (рис. 1, 3), то есть CuO является катализатором кристаллизации анортита.

Таким образом, ввиду увеличения количества анортита, характеризующегося твердостью по шкале Мооса 6 [1], показатели микротвердости покрытий повышаются, а блеск снижается. Вследствие высокой степени закристаллизованности покрытий серии 2 обеспечивается матовая фактура поверхности и более высокая степень износостойкости.

На рис. 5 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) глазурных шихт четырех серий, снятые в интервале температур 20–1200°C. ДСК показала наличие эндотермических эффектов с минимумами при 547,3 и 572,1–573,0°C, связанных с удалением кристаллизационной воды из глинистых компонентов и модификационным переходом β-кварца в α-кварц соответственно. Эндотермические эффекты при 739,8–764,8°C и 901,9–996,4°C характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция соответственно, входящих в состав глазурной композиции. Экзотермический тепловой эффект при температурах 824,2–850,5°C, наблюдаемый между двумя рассматриваемыми эндотермическими минимумами, вероятно, свидетельствует о формировании анортита по аналогии с глазурными покрытиями [10]. В данном температурном интервале также возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия. Следует отметить, что при использовании фритты ОР кристаллизационные процессы в глазурях начинаются при температурах на 20–25°C ниже по сравнению с фриттой 2-154.

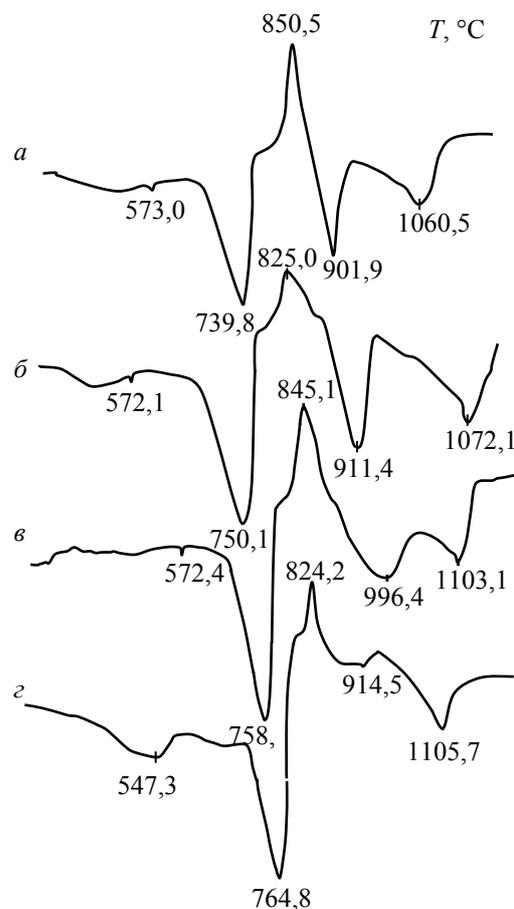


Рис. 5. Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт, содержащих 10,0% CuO: а – серии 1; б – серии 2; в – серии 3; г – серии 4

Эндоэффекты при температурах выше 1060°C обусловлены плавлением составляющих глазурной композиции.

Для получения сведений о структурной роли оксидов, входящих в состав опытных глазурей, о координационном состоянии ионов, а также об изменении степени полимеризации анионного каркаса по мере изменения глазурной композиции использовался метод ИК-спектроскопии (рис. 6).

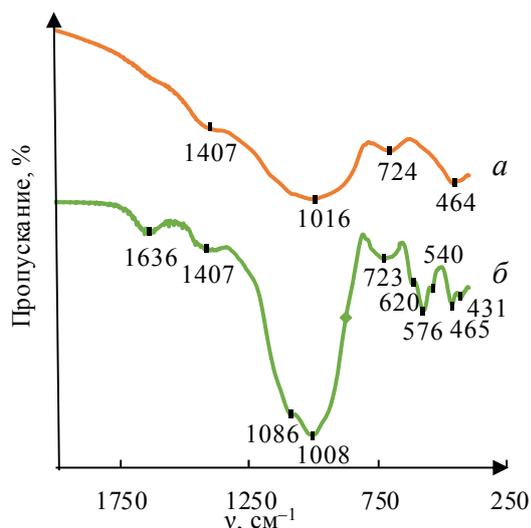


Рис. 6. ИК-спектры глазурей, содержащих 10,0% CuO: а – серии 1; б – серии 2

Спектры всех составов весьма сложны в связи с присутствием нескольких ионов в различном координационном состоянии и отражают наличие в стеклах групп с упорядоченной структурой. Наличие полосы поглощения в области 1000–1100 см⁻¹ в глазурях серии 1 и 2 указывает на присутствие кремнекислородных группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Так, максимум полосы поглощения при 1003–1019 см⁻¹ соответствует формированию группировок Si – O – Si в слоистой структуре (группы дисиликатного типа), при 1086 см⁻¹ – Si – O – Si в каркасной структуре [10], что свидетельствует об упрочнении структурной сетки стекла. Полоса поглощения с максимумами при 464–465 см⁻¹ относится к антисимметричным деформационным колебаниям связей Si – O – Si в тетраэдрах [SiO₄] [10]. Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра при 1250–1550 см⁻¹ с максимумами при 1407 см⁻¹ характерна для изолированных групп [BO₃], которые способны повышению плавкости глазурей и их растекаемости [10]. Идентификация четырехкоординированного бора в стеклах, в которых присутствуют и взаимно накладываются близкие по частоте колебания атомов в связях Si – O – Si, затруднительна.

Полосы поглощения в области 700–900 см⁻¹ с максимумом при 723–724 см⁻¹ могут быть связаны с валентными колебаниями тетраэдров [AlO₄]. Следовательно, атомы алюминия входят в анионный каркас стекла и наряду с атомами кремния участвуют в образовании сетки стекла из тетраэдров [SiO₄] и [AlO₄], этому процессу значительно способствуют катионы Na⁺ и Ca²⁺ [10]. Группа [AlO₄] вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд по сравнению с группой [SiO₄]. Компенсация заряда тетраэдров [AlO₄] осуществляется ионами щелочных и щелочноземельных металлов, в результате чего образуются совместимые с кварцоподобной трехмерной сеткой комплексы [AlO₄]Na⁺ и [AlO₄]Ca_{0,5}²⁺. К деформационным колебаниям тетраэдров [AlO₄] можно отнести полосы поглощения, наблюдаемые в области 400–500 см⁻¹. Наличие полосы поглощения в области 650–500 см⁻¹ с максимумом при 620 см⁻¹ в глазурных покрытиях серии 2 также может свидетельствовать о присутствии шестикоординированного алюминия в их структуре.

Для Cu (II) – O характерно наличие полосы поглощения в области 480–700 см⁻¹ [12, 13]. На ИК-спектрах максимумы, характерные для тенорита, отсутствуют, по нашему мнению, это объясняется низким содержанием CuO в глазурных покрытиях.

Кроме того, проведены исследования биоцидных свойств глазурных покрытий серий 1 и 2 в отношении штаммов бактерий *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Результаты микробиологических исследований глазурей оптимальных составов серий 1 и 2 приведены в табл. 4.

Таблица 4

Оценка антибактериальной активности образцов глазурованного керамогранита в соответствии с ИСО 22196:2011

| Тест-штамм | Контрольный образец | | Опытный образец | Антибактериальная активность |
|------------------------------|---------------------|------|-----------------|------------------------------|
| | 0 | 24 ч | 24 ч | |
| Глазурное покрытие серии 1 | | | | |
| <i>Staphylococcus aureus</i> | 4,36* | 3,70 | 0,81 | 2,89 |
| <i>Escherichia coli</i> | 4,31 | 3,64 | 1,09 | 2,56 |
| Глазурное покрытие серии 2 | | | | |
| <i>Staphylococcus aureus</i> | 4,19 | 2,74 | 2,10 | 0,64 |

* Количество микроорганизмов представлено как среднее арифметическое по результатам трех повторностей в lg КОЕ/мл.

Как показано в табл. 4, глазурное покрытие серии 1 обладает высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, равной 2,89 и 2,56 соответственно.

Более высокие значения антибактериального эффекта блестящих покрытий объясняются, по-видимому, особенностями их структуры. Как было рассмотрено выше, в глазурях серии 1 основной фазой является стекловидная, которая содержит единичные кристаллы тенорита и анортита. Следовательно, диффузионная подвижность ионов Cu^{2+} в них выше, чем в глазурях серии 2, обладающих прочной ситаллоподобной структурой.

В настоящее время проводится изучение антибактериального эффекта глазурей серий 3 и 4.

Таким образом, благодаря антибактериальным свойствам керамогранит, декорированный разработанными металлизированными покрытиями, рекомендуется использовать в медицинских и детских учреждениях, химических лабораториях, объектах пищевой промышленности, бассейнах и т. д.

Заключение. В результате проведенных исследований разработаны составы матовых и блестящих металлизированных глазурных покрытий плиток для полов в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, не содержащих драгоценных металлов, таких как серебро, золото и платина, и позволяющих получать качественную продукцию в условиях однократного обжига керамических

плиток в окислительной атмосфере при относительно невысоком содержании оксида меди (II), составляющем 10–15% для блестящих и 10–11,5% для матовых покрытий. Преимуществом данных глазурей является также использование полуфриттованных глазурных композиций, которые, в отличие от фриттованных, содержат лишь 13–30% фритты, что позволяет снизить топливно-энергетические затраты.

Комплексное исследование физико-химических свойств, структуры и фазового состава синтезированных покрытий позволило выявить, что для получения блестящих металлизированных покрытий оксид меди (II) необходимо вводить в количестве не более 15,0%. При более высоком содержании CuO происходит увеличение степени закристаллизованности покрытий за счет закономерного повышения количества тенорита и (или) куприта, кроме того, оксид меди (II), являясь катализатором кристаллизации, способствует кристаллизации анортита, что и приводит к снижению блеска глазурей.

Определено, что темно-серая и черная цветовая гамма покрытий, а также эффект металлизации поверхности обеспечивается за счет присутствия кристаллов тенорита.

Кроме того, синтезированные глазури обладают антибактериальным эффектом, поэтому применение керамогранита, декорированного разработанными составами глазурных композиций, обеспечит надежную антибактериальную защиту в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

Литература

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review // Journal of Material Science. 2012. Vol. 47. P. 553–582.
2. Bobkova N. M., Artem'eva S. A., Trusova E. E. Behavior of copper oxide in silicoborate glazed glasses // Glass and Ceramics. 2007. Vol. 64, issue 7. P. 264–266.
3. Pekkan K., Taşçı E., Uz V. Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications // Journal of The Australian Ceramic Society. 2015. Vol. 51, issue 1. P. 110–115.
4. Pradell T., Molera J., Bayés C., Roura P. Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation // Applied Physics A. 2006. Vol. 83, issue 2. P. 203–208.
5. Reinosa J. J., Romero J. J., Jaquotot P., Bengochea M. A., Fernández J. F. Copper based hydrophobic ceramic nanocoating // Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32, issue 2. P. 277–282.
6. Cabrera M. J., Montins V., Foó A., Balfagón P. Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción // Ceram Inf. 2007. Vol. 332. P. 63–70.
7. Siligardi C., Montecchi M., Montorsi M., Pasqualiz L. Ceria-containing frit for luster in modern ceramic glaze // Journal of the American Ceramic Society. 2010. Vol. 93, issue 9. P. 2545–2550.
8. Page K., Wilson M., Parkin I. P. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections // Journal of materials chemistry. 2009. Vol. 19. P. 3819–3831.
9. Grass G., Rensing Ch., Solioz M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface // Applied and Environmental Microbiology. 2011. Vol. 77, issue 5. P. 1541–1547.
10. Shimanskaya A. N., Levitskii I. A. Formation Particularities of Titanium-Containing Glaze Coatings for Floor Tiles // Glass and Ceramics. 2016. Vol. 73. P. 3–4.
11. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. 15539 Респ. Беларусь. № а 20101442; заявл. 07.10.2010; опубл. 28.02.2012. Бюл. № 1. С. 95–96.

12. Bakhtiar F., Darezereshki E. One-step synthesis of tenorite (CuO) nano-particles from $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ by direct thermal-decomposition method // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65. P. 171–174.
13. Ethiraj A. S., Kang D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method // *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. P. 70.

References

1. Casasola R., Rincon J. M., Romero M. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review. *Journal of Material Science*, 2012, vol. 47, pp. 553–582. DOI: 10.1007/s10853-011-5981-y.
2. Bobkova N. M., Artem'eva S. A., Trusova E. E. Behavior of copper oxide in silicoborate glazed glasses. *Glass and Ceramics*, 2007, vol. 64, issue 7, pp. 264–266. DOI: 10.1007/s10717-007-0065-9.
3. Pekkan K., Taşçı E., Uz V. Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications. *Journal of The Australian Ceramic Society*, 2015, vol. 51, issue 1, pp. 110–115.
4. Pradell T., Molera J., Bayés C., Roura P. Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation. *Applied Physics A*, 2006, vol. 83, issue 2, pp. 203–208. DOI: 10.1007/s00339-006-3508-1.
5. Reinosa J. J., Romero J. J., Jaquotot P., Bengochea M.A., Fernández J.F. Copper based hydrophobic ceramic nanocoating. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, issue 2, pp. 277–282. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.013
6. Cabrera M. J., Montins V., Foó A., Balfagón P. Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción. *Ceram Inf*, 2007, vol. 332, pp. 63–70.
7. Siligardi C., Montecchi M., Montorsi M., Pasqualiz L. Ceria-containing frit for luster in modern ceramic glaze. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, issue 9, pp. 2545–2550. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03880.x.
8. Page K., Wilson M., Parkin I. P. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections. *Journal of materials chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 3819–3831. DOI: 10.1039/B818698G.
9. Grass G., Rensing Ch., Solioz M. Metallic Copper as an Antimicrobial Surface. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, vol. 77, issue 5, pp. 1541–1547. DOI: 10.1128/AEM.02766-10.
10. Shimanskaya A. N., Levitskii I. A. Formation Particularities of Titanium-Containing Glaze Coatings for Floor Tiles. *Glass and Ceramics*, 2016, vol. 73, pp. 3–4. DOI: 10.1007/s10717-016-9833-8.
11. Levitskiy I. A., Barantseva S. E., Poznyak A. I., Shul'govich N. V. *Frittovannaya sostavlyayushchaya glushenoy glazuri* [Fritted component of opaque glaze]. Patent BY, no. 15539, 2012.
12. Bakhtiar F., Darezereshki E. One-step synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ by direct thermal-decomposition method. *Materials Letters*, 2011, vol. 65, pp. 171–174. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.09.071.
13. Ethiraj A. S., Kang D. J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Research Letters*, 2012, vol. 7, p. 70. DOI: 10.1186/1556-276X-7-70.

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Шиманская Анна Николаевна – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Information about the authors

Levitskiy Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Shimanskaya Anna Nikolaevna – PhD (Engineering), researcher, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

Поступила 18.05.2018