

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

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БИОЦИДНЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Металлизированные глазури, обладающие антибактериальной активностью, являются полуфриттованными покрытиями, используемыми для декорирования керамогранита, обжигаемого в конвейерных роликовых пламенных печах при температуре  $1200 \pm 5$  °С и продолжительности 50–60 мин.

Синтезированные в работе глазури обеспечивают формирование покрытий преимущественно черного, темно-серого и серовато-черного тонов, а с введением в их состав железосодержащих компонентов им сообщается красно-коричневая окраска. Основным красящим оксидом, обеспечивающим формирование цветовой гаммы, является  $\text{CuO}$ , вводимой в состав сырьевых композиций в количестве 8–15 мас. %. В зависимости от рецептурного состава формируются глазури с зеркально-блестящей, а также матовой фактурой поверхности. Блеск их соответственно составляет 100 % и 16–24 %.

Исследовано 7 серий металлизированных глазурных покрытий, обладающих биоцидными свойствами, показатели которых приведены в таблице.

Стандартные методики антибактериальной активности определяются отношением покрытий к тест-штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739 в соответствии с методикой ИСО 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов». Данные исследования проводились кафедрой микробиологии БГТУ и РУП «Научно-практический центр гигиены», аккредитованном в Национальной системе аккредитации Республики Беларусь. Как следует из таблицы, основными кристаллическими фазами, формируемыми при синтезе металлизированных глазурей, являются медьсодержащие образования тенорита ( $\text{CuO}$ ) и иногда куприта ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). При введении оксидов железа присутствует маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Анализ шихтового состава синтезированных покрытий позволил установить, что фактура поверхности глазурей определяется содержанием в их шихтовом составе фритты и полевого шпата при суммарном их количестве 50 мас. % и более формируются зеркально-блестящие покрытия, а при содержании от 20 до 49 % – полуматовые и матовые покрытия. Формирование расплава указанными составляющими позволяет установить, что этот процесс не зависит от количественного содержания оксида меди (II). Это позволяет предполагать, что формирование кристаллических медьсодержащих фаз происходит из образующегося при обжиге расплава.

**Таблица - Характеристика свойств металлизированных глазурей**

Свойства	Номера составов и показатели свойств						
	2-7	3-14	4-8	5-3	6-4	7-12	8-8
Антибактериальная активность к тест-штаммам:  Staphylococcus aureus ATCC 6538 Escherichia coli ATCC 8739	  2,89 2,56	  0,64 0,72	  2,00 2,17	  0,82 не исслед.	  1,75 1,89	  2,21 2,43	  1,97 1,51
Содержание в шихте глазури: CuO полевого шпата фритты	 15,0 27,5 22,5	 11,5 25,5 23,0	 10,0 27,5 27,5	 8,0 – 20,0	 15,0 20,0 25,0	 10,0 22,5 27,5	 15,0 25,5 25,0
Формирующиеся кристаллические фазы	Анортит, тенорит	Анортит, куприт, тенорит	Маггемит, тенорит	Анортит, куприт, тенорит	Анортит, маггемит, тенорит	Анортит, маггемит, тенорит	Анортит, куприт, андалузит, фаялит, тенорит, медь
Фактура поверхности глазури	Зеркально-блестящая	Матовая	Зеркально-блестящая	Матовая	Матовая	Зеркально-блестящая	Зеркально-блестящая
Цвет глазури	Черный	Темно-серый	Серовато-черный	Серовато-черный	Темно-серый	Красно-коричневый темный	Глубокий пурпурно-синий

Приведенными исследованиями дифференциально-сканирующей калориметрией на установке DSC 404 F3 Pegasus (Германия), установлено, что процессы формирования покрытий связаны с разложением карбоната магния, вводимого доломитом при 754–773 °С, что вызвано эндоэффектами значительной интенсивности. При 902–928 °С эндоэффект отвечает разложению карбоната кальция, присутствующего в доломите. Экзотермический эффект при 821–850 °С вызван формированием анортита. Повышение содержания CuO в исследованных составах приводят к закономерному снижению температуры плавления глазурных покрытий, что обусловлено способностью оксида меди образовывать легкоплавкие эвтектики с составляющими глазурной шихты. Наблюдаемый при 1020–1040 °С эндотермические эффекты могут быть связаны с диссоциацией тенорита по реакции  $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2 + \text{O}_2$  с последующим окислением меди  $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ . Далее образующиеся оба оксиды меди подвергаются плавлению [1].

Установлено, что антибактериальная активность металлизированных глазурей зависит от количества тенорита и куприта, образующихся в глазурном поверхностном слое покрытия. Рост интенсивности кристаллических фаз тенорита и анортита придает покрытию матовую фактуру поверхности, и снижению биоцидных свойств. Так, значения антибактериальной активности покрытий составляют 0,64–1,75 единиц по отношению к штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и 0,72–1,89 – *Escherichia coli* ATCC 8739. Для блестящих глазурных покрытий значения антибактериальной активности существенно выше и составляют 1,97–2,89 и 1,51–2,56 единиц соответственно. Это, очевидно, обусловлено тем, что покрытия с зеркально-блестящей поверхностью с менее развитым процессом кристаллизации и преобладанием стекловидной составляющей, имеют диффузионную подвижность ионов  $\text{Cu}^{+2}$  выше, чем матовые покрытия, обладающие крупнокристаллической ситаллоподобной структурой.

Проведенные многочисленные исследования покрытий в условиях промышленного производства ОАО «Керамин» показали высокую бактерицидную активность разработанных составов. Применяемая в настоящее время на указанном предприятии технология получения биоцидных глазурей Microbat (CH(A)) [2] обеспечивает биологическую активность не превышающую значения 2,0.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]. – Л: Недра. – 1974. – 399 с.
2. Керамическая плитка «Керамин» с антибактериальной защитой Microbat [электронный ресурс]. – URL: <http://www.keramin.com/o-kompanii/>.