

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Левицкий И. А.¹, Дяденко М. В.¹, Кучерова Д. В.¹, Арипова М. Х.²,
Бабаханова З. А.²

¹) Белорусский государственный технологический университет,

²) Ташкентский химико-технологический институт

levitskii@belstu.by

Аннотация. Приведены результаты исследований по получению антибактериальных медьсодержащих глазурей для керамогранита. Приведены результаты комплексного изучения физико-химических свойств, структуры и фазового состава покрытий и установлена их взаимосвязь. Антибактериальные свойства обеспечены формированием кристаллических фаз тенорита (CuO) и куприта (Cu₂O).

Annotation. The results of researches of the antibacterial copper-containing glazes production for porcelain tile are given. The results of the complex study of the physicochemical properties, structure and phase composition of the coatings had presented and their relationship had established. Antibacterial properties provided by the formation of crystalline phases of tenorite (CuO) and cuprite (Cu₂O).

Медь и ее соединения широко используются в качестве антимикробных агентов при получении ряда материалов и покрытий.

Данные исследования проведены с целью получения антибактериальных глазурных полуфритгованных покрытий для керамогранита.

В качестве медьсодержащей добавки использовался оксид меди (II), содержание которой составляло от 10 до 30 мас. %.

Для получения глазурей использовалась композиция, включающая полевой шпат и доломит, количество которых варьировалась в широких пределах. В качестве стеклообразующей основы применялась алюмоборосиликатная фритта, характеризующаяся повышенным содержанием оксида кальция с целью обеспечения в процессе обжига фазы анортита, инициирующих кристаллизацию медьсодержащих фаз. Фритта вводилась в количестве от 15 до 30 мас. %.

В составе композиций в качестве постоянных составляющих использовались также глинозем, кварцевый песок, огнеупорная глина и каолин примерно в равных количествах.

Глазурную суспензию готовили совместным мокрым помолом компонентов в шаровой мельнице (Spedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,3–0,6 %. Влажность глазурной суспензии составляла 35–40 %. Она наносилась на высушенный до влажности 1,5–2,0 % полуфабрикат керамогранита методом полива.

Полученные образцы обжигались в роликовой пламенной конвейерной печи типа FSM–2500 (Sacmi, Италия) при температуре 1200±5 °С в течение 60±5 мин в промышленных условиях ОАО «Керамин».

Полученные глазурные покрытия характеризовались высоким качеством сформированного слоя, имеющего темно-серую, серовато-черную и черную окраску в зависимости от количества введенного оксида меди. Сформированные

глазурные покрытия характеризовались блестящей с зеркальным разливом поверхностью, полуматовой и матовой фактурой, которая также определялась как количеством введенного оксида меди, так и содержанием фритты и полевого шпата.

Блеск покрытий (блескомер ФБ–2, Россия) составлял для блестящих покрытий 65–100 %, полуматовых – 34–60 %, матовых – 15–35 %.

Исследования физико-химических свойств глазурных покрытий определялись согласно методикам ГОСТ 27180 «Плитки керамические. Методы испытаний».

Твердость покрытий по минералогической шкале в зависимости от фактуры составляла от 5 у покрытий с блестящей фактурой, до 6–7 – для полуматовых и матовых, что определялось характером формирования кристаллических составляющих.

Микротвердость покрытий коррелировала с относительной твердостью и ее значения для блестящих покрытий находились в интервале 3900–5100 МПа, полуматовых и матовых – 5400–7100 МПа.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) покрытий соответствовал интервалу значений $(58,6 - 89,7) \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и определялся химическим составом синтезированных глазурей.

Термостойкость всех синтезированных покрытий отвечала требованиям ГОСТ 27180. Химическая устойчивость покрытий также соответствовала требованиям указанного стандарта и после испытаний в течение 24 ч обеспечивалась устойчивость к раствору № 1 (гипохлорид натрия при содержании активного хлора 13 мас. %) и № 2 (раствор хлористого аммония концентрацией вещества 100 г/дм³). Покрытие соответствовало классу GA.

Степень износостойкости синтезированных медьсодержащих глазурей при испытании на абразиметре (JSO–8 «Cantec», Италия) соответствовала степени 2.

В результате изучения физико-химических свойств установлено, что рост содержания оксида меди (II) в глазурной композиции вызывал повышение значений твердости и микротвердости, термостойкости и износостойкости. Одновременно происходило снижение блеска и ТКЛР покрытий.

Рентгенофазовым анализом определено формирование кристаллических фаз тенорита (CuO), куприта (CuO₂) и анортита (Ca[Al₂Si₂O₈]). Преобладала фаза тенорита, рост содержания которой возрастал с повышением количества введенного оксида меди (II). Наличие развитого гало на рентгенограммах блестящих глазурей свидетельствовало о формировании значительных количеств стекловидной фазы, у матовых покрытий гало отсутствовало.

Дифференциально-сканирующей калориметрией (установка DSK 404 F3 Regasus, Германия) установлено наличие эндотермических, слабо выраженных эффектов, с минимумами при 547–570 °С, связанных с удалением кристаллизационной воды из глинистых минералов. Минимумы при 573–575 °С на эндотермических эффектах характерны для модификационного перехода низкотемпературного кварца в высокотемпературный. Глубокие экзотермические эффекты с максимумами при температуре 825–850 °С обуславливались кристаллизацией низкотемпературного анортита. Плавление составляющих глазури отмечалось эндотермическим эффектом с минимумами при 1060–1103 °С.

ИК-спектрами поглощения (ИК-Фурье спектрометр NEXUS E.S.P. Thermo Scientific, США) установлено наличие структурных группировок в виде тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, группировок $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, а также комплексов $[\text{AlO}_4]^- \text{Na}^+$ и $[\text{AlO}_4]^- \text{Ca}^{2+}_{0,5}$. На ИК-спектрах установлены также максимумы, характерные для групп Cu(II)-O .

Проведены исследования антибактериальных свойств глазурных покрытий в отношении штаммов бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739 составляли соответственно $1,97 \pm 0,4$ и $1,51 \pm 0,09$. Гибель колониеобразующих единиц составляла около 95 %.

Данные исследования проведены в РУП «Научно-практический центр гигиены» г. Минск в соответствии с ИСО 22196:2011.

Более высокая бактерицидная активность наблюдалась у блестящих покрытий, очевидно, вследствие более высокой подвижности ионов Cu^{2+} в них, чем матовых и полуматовых глазурих, обладающих прочной ситаллоподобной кристаллической структурой.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили, что для блестящих покрытий характерна форма кристаллов дендритового габитуса с размером 20–100 мкм. Присутствует также стекловидная фаза, занимающая примерно 30 % площади снимка. Для матовых и полуматовых характерна полнокристаллическая структура с хаотично распределенными кристаллами, размер которых составляет 3–10 мкм и небольшим количеством стекловидной фазы (порядка 5–7 %).

Проведенные исследования в условиях ОАО «Керамин» показали реальную возможность использования медьсодержащих глазурих для декорирования керамогранита при действующих технологических режимах производства.

В результате исследований разработаны полуфриттованные глазури для керамогранита, обеспечивающие требования нормативно-технической документации, обладающие антибактериальным эффектом.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ГОРНОЙ ПОРОДЫ НА СЕБЕСТОИМОСТЬ ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Ловчая В. А., Борисейко В. В.

Белорусский национальный технический университет

Lovchaya_vika@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты анализа затрат на перевозку фрезерного торфа разной влажности с месторождения до обогатительной фабрики. Сопоставлена себестоимость перевозки железнодорожным транспортом добытого сырья скреперными и пневматическими машинами.

Annotation. The article presents the results of the cost analysis for the transportation of milled peat of different moisture content from the deposit to the processing plant. The cost of transporting the extracted raw materials by rail by scraper and pneumatic machines is compared.