УДК 666.295.016.5

И. А. Левицкий, М. В. Дяденко, Д. В. Кучерова

Белорусский государственный технологический университет

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ БИОЦИДНЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Приведены результаты исследований по синтезу молибденсодержащих глазурных покрытий, обладающих антибактериальными свойствами и применяемых в производстве керамических плиток.

Исследована поликомпонентная сырьевая композиция, включающая стеклофритту системы Na₂O - K₂O - CaO - MgO - Al₂O₃ - B₂O₃ - SiO₂, доломит и оксид молибдена при постоянном содержании полевого шпата, кварцевого песка, глины огнеупорной и каолина.

Белые глушеные глазурные покрытия получены однократным обжигом при температуре (1180 ± 5)°С и продолжительности (55 ± 2) мин.

Установлены зависимости свойств покрытий от технологических факторов (степень помола, температурно-временные режимы и др.). Изучены декоративные характеристики полученных покрытий, их физико-химические свойства во взаимосвязи со структурой и фазовым составом. Определена антибактериальная активность покрытий в отношении тест-штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Исследованы фазовые переходы в глазурных сырьевых смесях при их термообработке. Изучены особенности формирования структуры покрытий методом ИК-спектроскопии. Установлен фазовый состав и микроструктура глазурей. Определена возможность применения MoO₃ для синтеза глушеных глазурных биоцидных покрытий для керамических плиток.

Ключевые слова: антибактериальная активность, полуфриттованная глазурь, блеск, белизна, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, химическая устойчивость, износостойкость, растекаемость.

Для цитирования: Левицкий И. А., Дяденко М. В., Кучерова Д. В. Свойства и структура молибденсодержащих биоцидных глазурей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 57–64. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-8.

I. A. Levitskii, M. V. Dyadenko, D. V. Kucherova Belarusian State Technological University

PROPERTIES AND STRUCTURE OF MOLYBDENUM-CONTAINING BIOCIDE GLAZES

The results of studies on the synthesis of molybdenum-containing glaze coatings with antibacterial properties used in the production of ceramic tiles are presented.

A multicomponent raw material composition system was studied, including glass frit of the $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ system, dolomite and molybdenum oxide with a constant content of feldspar, quartz sand, refractory clay and kaolin.

White muffled glaze coatings were obtained by single firing at a temperature of $(1180 \pm 5)^{\circ}$ C and a duration of (55 ± 2) minutes.

The dependences of the coating properties on technological factors (degree of grinding, temperature-time condition, etc.) are established. The decorative characteristics of the obtained coatings, their physico-chemical properties in relation to the structure and phase composition are investigated. The antibacterial activity of the coatings against the test strains *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 was determined. Phase transitions in glaze raw mixtures during their heat treatment are investigated. The features of the formation of the coating structure by IR spectroscopy are studied. The phase composition and microstructure of the glazes are determined. The possibility of using MoO₃ for the synthesis of silenced glaze biocidal coatings for porcelain stoneware has been established.

Keywords: antibacterial activity, semi-coated glaze, gloss, whiteness, temperature coefficient of linear expansion, heat resistance, chemical resistance, wear resistance, spreadability.

For citation: Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Kucherova D. V. Properties and structure of molybdenum-containing biocide glazes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 57–64. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-8 (In Russian).

Введение. Проблема повышения биоцидности и биостойкости предметов быта, строительных и облицовочных материалов, используемых в жилых и производственных помещениях, является исключительно актуальной.

Один из способов защиты от патогенных бактерий – разработка конкурентоспособных защитно-декоративных силикатных материалов, в том числе стеклопокрытий с биоцидными функциями для керамических плиток, с целью их применения в учреждениях здравоохранения, детских дошкольных и учебных заведениях, фармацевтической и пищевой промышленности, спортивных сооружениях и др.

При устройстве полов и облицовке стен керамической плиткой развиваются патогенные микроорганизмы, которые образуют опасную для здоровья человека биопленку, выдерживающую действие обычных дезинфицирующих средств [1].

Ряд исследований подтверждает наличие антибактериальных свойств у оксидов металлов переменной валентности, в частности по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* [2, 3]. Их антибактериальное действие основано на процессах переноса катионов Me²⁺ в раствор, содержащий бактерии, а также на окислительном воздействии на их органические структурные составляющие.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения MoO₃ в качестве глушителя и антибактериального агента для получения полуфриттованных глазурей для керамических плиток.

Известна антибактериальная активность оксида молибдена MoO₃, основанная на образовании молибденовой кислоты при воздействии на него воды, что предупреждает рост микробов на поверхности материалов из полимеров и металлов [4]. Антибактериальные действия MoO₃ могут быть объяснены также кислотной поверхностной реакцией высвобождения иона гидроксония [5].

В работе [6] показана высокая антибактериальная активность наночастиц МоО₃.

Оксид молибдена MoO₃ в стеклах и стекловидных покрытиях выполняет роль плавня и глушителя-кристаллизатора [7]. Уже при низких концентрациях он способен сильно снижать поверхностное натяжение силикатных расплавов, что обеспечивает повышение кроющей способности покрытий. MoO₃ также обеспечивает прочностное сцепление глазури с керамической основой.

Показатель преломления его составляет 3,7, он имеет низкую температуру плавления, равную порядка 800°С [8]. Основная часть. В работе исследовались глазурные композиции, содержащие, мас. %: стеклофритту – 20,0–32,5; МоО₃ – 5–15; доломит – 15,0–22,5. Постоянной и преобладающей составляющей был полевой шпат, примерно в одинаковых количествах вводились глинозем, кварцевый песок, глина огнеупорная и каолин мокрого обогащения. Их общее количество составляло 45 мас. % (рис. 1).



В исследованиях применялась стеклофритта, используемая в производственных условиях ОАО «Керамин», получаемая в оксидной системе $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$. Температура ее варки составляет 1450°С, размягчение наблюдается при (570 ± 5)°С, стеклофритта рентгеноаморфна.

В качестве электролита использовался триполифосфат натрия в количестве 0,2 мас. % сверх 100%.

Приготовленные мокрым помолом глазурные суспензии характеризовались влажностью 32–38% и остатком на сите № 0063 (10 085 отв./см²) в количестве 0,3–0,5 мас. %. Рабочая плотность составляла 1820–1840 кг/м³. Суспензии наносили на поверхность высушенного полуфабриката керамической плитки и обжигали в конвейерной роликовой промышленной печи типа FMS-2950 на OAO «Керамин» при (1180 ± 5)°C в течение (50 ± 2) мин. Визуальная оценка качества глазурей показала, что сформированные покрытия характеризовались преимущественно белым цветом и матовой фактурой. При повышенном содержании доломита до 22,5 мас. % наблюдается недостаточная однородность поверхностного слоя глазури, вызванная, очевидно, значительной степенью кристаллизации покрытия.

Глазури подвергались определению их физико-химических свойств в соответствии с требованиями ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» [9] и по общепринятым методикам керамического производства.

Блеск и белизна покрытий измерялись на блеско-белизномере фотоэлектрическом Φ Б-2 (Россия) с использованием в качестве эталонов пластинок из черного увиолевого стекла и барита соответственно. Погрешность измерения составляла $\pm 1\%$.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определялся с помощью горизонтального электронного дилатометра DIL 402 PC (Netzsch, Германия) по ГОСТ 10978–1983 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения» [10] с погрешностью ±0,1 · 10⁻⁷ K⁻¹.

Микротвердость глазурей устанавливалась на приборе Wolpert Wilson (Германия) с погрешностью 1 МПа.

Определение термостойкости покрытий, химической устойчивости, износостойкости и микротвердости велось в соответствии с ГОСТ 27180.

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии получены с помощью установки DSC 402 F3 (Netzsch, Германия) с погрешностью 0,1°С.

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) при погрешности 0,5 град с последующей расшифровкой рентгенограмм.

Микроскопические исследования глазурей осуществлялись с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония).

Антибактериальная активность определялась в РУП «Научно-практический центр гигиены» (Минск) в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Исследование гранулометрического состава глазурных суспензий производилось на лазерном дисперсионном анализаторе Analisette 22 (Германия) с точностью до ±0,001 мкм.

Разработанные глазурные покрытия должны обеспечивать получение качественной продукции, отвечающей требованиям ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия» [11].

В числе исследованных показателей свойств важными являются значения блеска и белизны покрытий. Хотя эти показатели не регламентируются стандартом, однако позволяют оценить декоративно-эстетические свойства глазурей и их качественные параметры.

Покрытия исследованной системы характеризуются матовой, бархатистой фактурой, что обеспечивает их противоскользящие свойства. Значения блеска лежат в интервале 13–24%, снижаясь с увеличением содержания MoO₃, что может свидетельствовать о возрастании степени кристаллизации покрытий.

Белизна глазурей характеризуется высокими показателями (67–79%), которые закономерно увеличиваются с ростом содержания МоО₃.

Температурный коэффициент линейного расширения служит одной из важнейших характеристик глазурного состава, обеспечивающей согласование термических свойств керамического черепка и стекловидного покрытия. Так, керамическая основа керамогранита характеризовалась ТКЛР, составляющим (72,2–74,6) · 10⁻⁷ K⁻¹.

Температурный коэффициент линейного расширения синтезированных глазурей находится в интервале значений (69,3–85,1) \cdot 10⁷ K⁻¹, и его зависимость от содержания MoO₃, введенного взамен стеклофритты, приведена на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания МоО₃, введенного взамен стеклофритты, при постоянном содержании доломита: *1* – 15,0%; *2* – 17,5%; *3* – 20,0%; *4* – 22,5%

Как видно из рис. 2, значения ТКЛР синтезированных глазурей с ростом содержания МоО₃, введенного взамен доломита, незначительно увеличиваются. Более существенно значения ТКЛР покрытия зависят от содержания доломита, имеющего в составе оксиды щелочноземельных металлов, обладающих значительным термическим расширением.

Стеклофритта, значения ТКЛР которой составляют 62,3 · 10⁻⁷ K⁻¹, в меньшей степени влияет на термическое расширение глазури. Известно [7], что значения ТКЛР определяются прочностью и длиной связи между элементами структуры и силой взаимодействия между ними. Увеличение значений ТКЛР свидетельствует о повышении данных параметров структуры.

Микротвердость синтезированных глазурей находится в интервале 4330–5695 МПа, закономерно увеличиваясь с ростом содержания МоО₃. Это обусловлено, очевидно, повышением степени кристаллизации покрытий.

Зависимость микротвердости покрытий от содержания MoO₃, введенного взамен стеклофритты, при постоянном содержании доломита показана на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания МоО₃, введенного взамен стеклофритты, при постоянном содержании доломита: I - 15,0%; 2 - 17,5%; 3 - 20,0%; 4 - 22,5%

Из рис. 3 следует, что с повышением содержания MoO₃, введенного взамен стеклофритты, в составе глазурных покрытий наблюдается увеличение значений их микротвердости. Данный показатель с ростом содержания доломита также увеличивается. Это, видимо, обусловлено степенью кристаллизации покрытий. Известно, что MoO₃ обладает невысокой твердостью, составляющей 3 по минералогической шкале [8]. Очевидно, что микротвердость синтезированным покрытиям сообщают сформированные при обжиге кристаллические фазы.

Известно, что микротвердость также зависит от прочности связей в структуре покрытий.

Анализом химического состава глазурей установлено, что покрытия, обладающие более высокими значениями микротвердости, характеризуются также повышенным содержанием SiO₂ и Al₂O₃. Согласно [12], решающую роль при стеклообразовании играют ковалентные связи, формируемые с увеличением содержания SiO₂ и Al₂O₃, которые упрочняют структуру стеклопокрытия в большей степени, чем ионные.

Исследование термостойкости глазурных покрытий показало их соответствие требованиям, предъявляемым ГОСТ 13996. По износостойкости глазури оптимальных составов относятся к классу 3.

Химическая стойкость покрытий позволила отнести их к классу GA.

Глазури оптимального состава отвечают требованиям ГОСТ 13996 по морозостойкости, а по устойчивости к образованию пятен соответствуют классу А.

Согласно литературным данным [13–16], увеличение дисперсности антибактериальных добавок оказывает существенное влияние на повышение их биоцидных свойств.

В этой связи проведен предварительный мокрый помол оксида молибдена в шаровой мельнице в течение 20 мин с последующим введением в состав глазурной сырьевой композиции в сопоставлении с исходным составом, содержащим оксид квалификации ч.а. Совместный последующий мокрый помол обеих глазурных сырьевых композиций проводился также на протяжении 20 мин. Содержание MoO₃ в них составляло 7,5 мас. %.

Гранулометрический состав приготовленных глазурных суспензий при влажности 50 мас. % значительно отличается по содержанию частиц, и его показатели приведены в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав глазурных суспензий, содержащих исходный и тонкомолотый МоОз

Размер	Массовое содержание частиц в глазурной суспензии, мас. %		
частиц, мкм	исходный МоО-	тонкомолотый МаОа	
	10003	10003	
0,05-1,00	11,26–19,74	20,62-25,13	
1,00-2,00	11,03-21,90	20,82-25,83	
2,00-3,00	6,65-12,07	10,66-17,82	
3,00-4,00	2,83-6,29	5,41-12,36	
4,00-5,00	2,86-3,74	5,56–18,42	
5,00-10,00	9,77–17,43	14,09–20,16	
10,00-20,00	26,44-43,07	0,00-3,12	
20,00-50,00	0,05–4,87	_	

Таким образом, глазурные суспензии с использованием предварительного молотого MoO₃ отличались примерно двухкратным процентным содержанием мелкозернистой фракции размером от 0,05 до 5,00 мкм, а фракция размером от 20 до 50 мкм отсутствовала. Более тонкий помол приводит к дефекту покрытия в виде сборки.

Установлено, что предварительный помол MoO₃ вызывает изменение некоторых физикохимических и антибактериальных свойств покрытий по сравнению с исходным составом.

Анализ характеристик свойств глазурей исходного и молотого MoO₃ представлен в табл. 2.

6	I

Таблица 2	2
-----------	---

	Значения показателей		
Показатели	исходного МоО3	предварительно	
	(без помола)	молотого МоО3	
Блеск, %	13	23	
Белизна, %	67	76	
ТКЛР, α · 10 ⁻⁷ К ⁻¹	73,34	75,26	
Микротвердость, МПа	5046	5607	
Термостойкость, °С	150	150	
Химическая устойчивость, класс	GA	GA	
Антибактериальная активность к тест-штаммам:			
– Escherichia coli ATCC 8739	$0,04\pm0,03$	$0,1\pm0,1$	
– Staphylococcus aureus ATCC 6538	$1,02 \pm 0,03$	$0,\!4 \pm 0,\!1$	

Характеристики физико-химических свойств молибденсодержащих глазурей, содержащих 7,5 мас. % МоОз

Как следует из табл. 2, повышение степени помола MoO₃ приводит к увеличению значений блеска и белизны покрытий. Несколько возрастают также значения ТКЛР и микротвердости, что может быть вызвано различными типами структуры и фазового состава сформированных глазурных покрытий.

Также в значительной степени снизились показатели антибактериальной активности к штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (от $1,02 \pm 0,03$ до $0,4 \pm 0,1$) и незначительно возросли к *Escherichia coli* ATCC 8739 (от $0,04 \pm 0,03$ до $0,1 \pm 0,1$).

В результате рентгенофазового анализа покрытий установлено, что при использовании MoO₃ без предварительного помола отмечается наличие кристаллических фаз анортита Ca[AlSi₃O₈] и оксидов молибдена MoO₃ и MoO₂.

В случае применения предварительно молотого оксида MoO₃ вследствие повышения его реакционной способности происходит формирование кристаллических фаз анортита и повеллита Ca[MoO₄]. Причем кристаллическая фаза анортита формируется в процессе наплавления покрытий, а оксиды молибдена и повеллит – при кристаллизации глазурного расплава.

Этим обусловлено изменение значений физико-химических свойств глазурей в зависимости от степени помола MoO₃.

Кроме того, подтверждено, что бактерицидные свойства покрытий обеспечиваются только наличием оксидов молибдена, присутствующих в покрытии.

Дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) установлены фазовые превращения, наблюдаемые в сырьевых шихтах при термообработке в интервале от 20 до 1200°С для составов, содержащих 5,0; 7,5 и 10,0 мас. % МоО₃ (рис. 4).

Эндотермические эффекты с минимумами при 498,2–509,0°С обусловлены удалением гидроксильной воды из глинистых минералов [17].

Минимумы эндотермических эффектов небольшой интенсивности, характерные для модификационных переходов низкотемпературного кварца в высокотемпературный, наблюдаются в интервале температур 574,3–575,4°С.

Кристаллизационные процессы, обусловливающие формирование низкотемпературного анортита Ca[Al₂Si₂O₈], вызваны экзотермическими эффектами с максимумами при 896,2; 900,5 и 917,9°С. Смещение максимумов в сторону более высоких температур наблюдается для составов, характеризующихся более высоким содержанием доломита.



Рис. 4. Кривые ДСК глазурных шихт



Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок глазурного покрытия состава 6

Минимумы эндотермических эффектов на кривых при 1128,0; 1133,0 и 1173,0°С вызваны плавлением глазурных шихт. Рост температуры процесса также связан с повышением в составе шихт доломита и снижением содержания MoO₃ и фритты.

Исследованием структуры глазурей оптимальных составов 6 и 11 методом ИК-спектроскопии установлены особенности формирования с их интерпретацией [18, 19].

Полоса поглощения малой интенсивности в высокочастотной области спектра при 1395–1410 см⁻¹ обусловлена присутствием изолированных группировок [ВО₃].

При 1162–1165 см⁻¹ максимум полосы поглощения отвечает валентным ассиметричным колебаниям групп [BO₃] в структуре глазури.

Полоса с максимумом при 1140–1144 см⁻¹ предполагает наличие областей с практически ненарушенными связями, принадлежащими группировкам Si – O – Si.

Значительной интенсивности полоса при 1080–1087 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям групп Si – O⁻ в структуре глазурного стекла, а при 990–997 см⁻¹ – группам Si(Al) – O⁻.

Развитый максимум полосы при 580– 585 см⁻¹ обусловлен наличием шестикоординированного алюминия в структуре глазури, а интенсивная полоса поглощения с максимумом при 535 см⁻¹ характерна деформационным колебаниям групп O – Si(Al) – O.

Полоса поглощения с максимумом при 513– 518 см⁻¹ может отражать колебания тригональных групп со связями В^{III} – О – В^{III}, а при 463– 465 см⁻¹ обусловливаться деформационными колебаниями группировок О – Si – O, а при 430– 432 см⁻¹ – группировкой О – Si – O [18, 19].

Электронно-микроскопические снимки глазури оптимального состава 6, содержащего 7,5 мас. % MoO₃, представлены на рис. 5.

Характерной особенностью глазурного покрытия является наличие мелкозернистых кристаллических образований, размеры которых составляют от 0,8 до 6,0 мкм. Форма кристаллов преимущественно изометрическая. Единичные кристаллы имеют пластинчатую и сферическую форму с размером 6–8 мкм.

Заключение. Исследована возможность получения глушеных полуфриттованных глазурных покрытий для керамической плитки с использованием в качестве глушителя оксида молибдена MoO₃.

Установлено, что технологический процесс приготовления, нанесения, обжига покрытий может быть обеспечен действующим на предприятиях республики технологическим оборудованием с корректировкой режимов производства.

Полученные глазурные покрытия обеспечивают изготовление качественной продукции, отвечающей требованиям ГОСТ 13996, они обладают антибактериальной активностью в отношении штамма *Staphylococcus aureus* АТСС 6538.

Оптимальное содержание МоО₃ в составе глазурной суспензии составляет 7,5–10,0 мас. %.

Сформированные покрытия обладают матовой бархатистой поверхностью, обеспечивающей антискользящий эффект.

Введение MoO₃ в состав исследуемых глазурей обусловило повышение белизны покрытий при снижении значений блеска, а также уменьшение значений температурного коэффициента линейного расширения и повышение микротвердости, что может свидетельствовать об особенностях строения структуры.

Установлено, что дисперсность MoO₃, вводимого в состав глазурной суспензии, определяет характер кристаллизации покрытий, формирование их структуры и фазового состава во взаимосвязи с физико-химическими, декоративно-эстетическими характеристиками и антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № X22У3Б-023.

Список литературы

1. Vob E., Störch C. Bacteria growth evaluation on different materials // Proc. 20-th International Enamellers Congress. Istanbul, 2005. P. 194–210. DOI: 10.15587/2313-8416.2017.109175.

2. Silver nanoparticles: Environmental and human tealth impacts / R. A. Khaydarov [et al.] // Nanomaterials: Risk and benefits, series: NATO Science for peace and security, series C: Environment security. Netherlands: Springer, 2009. P. 287–299. DOI: 10.1007/978-1-4020-9491-022.

3. A novel antibacterial coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization / F. Heidenau [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2005. Vol. 16. P. 883–888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.

4. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ perevents microbial growth on material surfaces / C. Zollfrank [et al.] // Materials Scince and Engineering. 2021. Vol. 32. P. 47–54. DOI: 10.1016/j.msec.2011.09.010.

5. Силикатные и электролитические полимер-оксидные покрытия медицинского назначения / Е. А. Яценко [и др.] // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 2. С. 92–101. DOI: 10.17213/0321-2653-2021-2-92-101.

6. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity // American Journal of Applied and Industrial Chemistry. 2017. Vol. 3, no. 3. P. 38–42. DOI: 10.11648/j.ajn.20170304.12.

7. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.

8. Терельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968. 140 с.

9. Плитки керамические. Методы испытаний: ГОСТ 27180–2019. М.: Стройиздатинформ, 2019. 58 с.

10. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения: ГОСТ 10978–83. М.: Изд-во стандартов, 1983. 10 с.

11. Плитки керамические. Общие технические условия: ГОСТ 13996–2019. М.: Стандартинформ, 2019. 36 с.

12. Мюллер Р. Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // Стеклообразное состояние: тр. 3-го Всесоюз. совещ. Л.: Изд-во Акад. наук СССР. 1960. С. 61–71.

13. Глушенко Н. Н., Богославский О. А., Ольховская И. П. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов // Химическая физика. 2002. Т. 21 (4). С. 79–85.

14. Сравнительное изучение влияния металлов Ag, Zn, Al в виде высокодисперсного порошка и соли на рост *E. coli* / Ю. И. Федоров [и др.] // Изв. АН СССР. Серия биологическая. 1983. № 6. С. 948–950.

15. Антимикробные агенты: пат. RU 2446810 / Н. Н. Глущенко, О. А. Богословская, А. А. Рахметова, Т. П. Алексеева, М. Н. Овсянникова, И. П. Ольховская, И. О. Лейпунский, А. Н. Жигач, Н. С. Дымникова, В. Н. Галашина. Опубл. 10.04.2012.

16. Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of biofilms of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* / T. Chen [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. P. 13164–13172. DOI: 10.1021/ie301522w.

17. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова [и др.]. Л.: Недра, 1974. 399 с.

18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.

19. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 175 с.

References

1. Vob E., Störch C. Bacteria growth evaluation on different materials. *Proc. 20-th International Enamellers Congress*. Istanbul, 2005, pp. 194–210. DOI: 10.15587/2313-8416.2017.109175.

2. Khaydarov R. A., Khaydarov R. R., Estrin Y., Evgrafova S., Scheper T., Endres C., Cho S. Y. Silver nanoparticles: Environmental and human tealth impacts. *Nanomaterials: Risk and benefits, series: NATO Science for peace and security, series C: Environment security.* Netherlands, Springer, 2009, pp. 287–299. DOI: 10.1007/978-1-4020-9491-022.

3. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R., Haenle M., Stenzel F., Ziegler G., Gollwitzer H. A novel antibacterial coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2005, vol. 16, pp. 883–888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.

4. Zollfrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J. P. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ perevents microbial growth on material surfaces. *Materials Scince and Engineering*, 2021, vol. 32, pp. 47–54. DOI: 10.1016/j.msec.2011.09.010.

5. Yatsenko E. A., Ryabova A. V., Khramenkova A. V., Seredin B. M., Popov V. P., Ariskina D. N., Trofimov S. V., Kirilenko M. A., Kuznecov O. Yu. Silicate and electrolytic polymer-oxide coatings for medical applications. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskiye nauki* [Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus region. Technical Sciences], 2021, no. 2, pp. 92–101. DOI: 10.17213/0321-2653-2021-2-92-101 (In Russian).

6. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity. *American Journal of Applied and Industrial Chemistry*, 2017, vol. 3, no. 3, pp. 38–42. DOI: 10.11648/j.ajn.20170304.12.

7. Appen A. A. Khimiya stekla [Glass chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1970. 352 p. (In Russian).

8. Terel'man F. M., Zvorykin A. Ya. *Molibden i vol'fram* [Molybdenum and tungsten]. Moscow, Nauka Publ., 1968. 140 p. (In Russian).

9. GOST 27180–2019. Tiles are ceramic. Test methods. Moscow, Stroyizdatinform Publ., 2019. 58 p. (In Russian).

10. GOST 10978–83. Inorganic glass and glass-ceramic materials. Method for determining the temperature coefficient of linear expansion. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 10 p. (In Russian).

11. GOST 13996–2019. Tiles are ceramic. General specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 36 p. (In Russian).

12. Myuller R. L. Chemical features of polymeric glass-forming substances and the nature of glass formation. *Stekloobraznoye sostoyaniye: trudy 3-go Vsesoyuznogo soveshchaniya* [Glassy state: Proceedings of the 3rd All-Union meeting]. Leningrad, 1960, pp. 61–71 (In Russian).

13. Glushenko N. N., Bogoslavskiy O. A., Ol'khovskaya I. P. Physical and chemical regularities of the biological action of highly dispersed metal powders. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 2002, vol. 21 (4), pp. 79–85 (In Russian).

14. Fedorov Yu. I., Volodina L. A., Kuzovnikova T. A., Lebedev V. S. Comparative study of the influence of metals Ag, Zn, Al in the form of fine powder and salt on the growth of *E. coli. Izvestiya AN SSSR. Seriya biologicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Biological series], 1983, no. 6, pp. 948–950 (In Russian).

15. Glushchenko N. N., Bogoslovskaya O. A., Rakhmetova A. A., Alekseeva T. P., Ovsyannikova M. N., Ol'khovskaya I. P., Leypunskiy I. O., Zhigach A. N., Dymnikova N. S., Galashina V. N. Antimicrobial agents. Patent RU 2446810, 2012 (In Russian).

16. Chen T., Wang R., Xu L. Q., Neoh K. G., Kang E. T. Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of biofilms of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, pp. 13164–13172. DOI: 10.1021/ie301522w.

17. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad, Nedra Publ., 1974. 399 p. (In Russian).

18. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1967. 189 p. (In Russian).

19. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals]. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1967. 175 p. (In Russian).

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). Е-mail: levitskii@belstu.by

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской части. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

Кучерова Дарья Вячеславовна – соискатель кандидатской степени. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kucherova.11.09@internet.ru

Information about the authors

Levitskii 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

Dyadenko Mikhail Vasil'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of Research Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Kucherova Dar'ya Vyacheslavovna – external doctorate student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kucherova.11.09@internet.ru Поступила 29.06.2023