

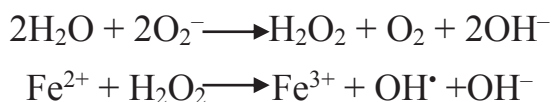
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;  
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;  
Д.В. Кучерова, соискатель; О.В. Кичкайло, канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## БАКТЕРИЦИДНЫЕ ЖЕЛЕЗО- И МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ

Оксид железа (III) и оксид марганца (IV) дешевые и экономически доступные материалы. В свободном виде они имеют температуры плавления, составляющие соответственно 1565 и 535 °С, и применяются для получения окрашенных глазурных покрытий, сообщая им преимущественно коричневые тона различной интенсивности.

Степень окисления данных оксидов в глазурном расплаве зависит от наличия окислителей и восстановителей в шихте, от газовой атмосферы печи, от режима термообработки и состава глазури [1].

Известно [2], что гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и магнетит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) обладают антибактериальными свойствами, что обусловлено образованием свободных от кислорода радикалов при превращении пероксида водорода в высокореактивные гидроксильные радикалы. Последние действуют множеством способов, в основном деполимеризацией сахаридов, приводящим к гибели бактерий по реакции [3]:



Что касается оксидов марганца, то о его биоцидных свойствах в литературе сведения не обнаружены.

Целью исследований явилось изучение влияния добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  на свойства полуфриттованных глазурей для керамогранита, включая их антибактериальные свойства.

Для исследований принята система сырьевых компонентов, разработанная нами при проведении комплексных исследований по синтезу биоцидных покрытий и включала компоненты, обеспечивающие формирование качественных покрытий при температуре обжига  $1200 \pm 5$  °С.

В качестве фриттованной составляющей использовалась многокальциевая фритта системы  $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ , количество которой составляло 20,0–32,5 мас. %. Применялись также доломитовая мука в интервале содержания 17,5–22,5 мас. % и в качестве

добавок индивидуально использовались  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ , количество которых варьировалось от 5,0 до 15,0 мас. %. Интервал содержания компонентов изменялся с шагом 2,5 мас. %.

Постоянными компонентами в составе глазурных шихт являлись полевой шпат, глинозем, кварцевый песок и глинистые компоненты – глина огнеупорная и каолин. Общее количество постоянных компонентов в составе глазурной шихты составляло 45,0 мас. %, а соотношение составляющих определялось требованием качественных характеристик покрытий и устанавливалось экспериментально.

Приготовление глазурных составов производилось мокрым совместным помолом до остатка на сите №0056 (10085 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,3–0,5 мас. % сырья.

Суспензии методом полива наносились на поверхность высушенных образцов керамогранита и они обжигались в промышленной роликовой конвейерной печи типа FSM–2950 при температуре  $1200 \pm 5$  °С в течение  $60 \pm 2$  мин в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

После обжига все составы обеспечивали качественные глазурные покрытия матовой фактуры различной окраски.

Согласно атласу цветов RAL, для железосодержащих составов, окраска изменялась от охры коричневой (5 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) до шоколадно-коричневой (7,5–10,0 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).  $\text{MnO}_2$  обеспечивал окраску от каштаново-коричневой (5,0–7,5 мас. %  $\text{MnO}_2$ ) до махагона коричневого (10,0 мас. %  $\text{MnO}_2$ ) и шоколадно-коричневой (15 мас. %  $\text{MnO}_2$ ).

Блеск глазурных покрытий снижался с повышением содержания красящих оксидов и находился для железосодержащих глазурей в интервале 11–15 %, марганецсодержащих – 4–7 %.

Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) с ростом содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  также снижались, причем более существенно для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Его показатели при содержании 15 мас. % добавок для железосодержащих покрытий составляли  $(85,1–88,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , а для марганецсодержащих –  $(83,2–86,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . При 5 мас. % добавок эти значения соответственно были  $(94,2–96,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и  $(82,7–84,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Значения микротвердости возрастали с повышением содержания красящих добавок и находились в интервале 5312–6221 МПа для железосодержащих покрытий и 5816–6370 МПа – для марганецсодержащих. Это, очевидно, обусловлено степенью кристаллизации сформированных покрытий.

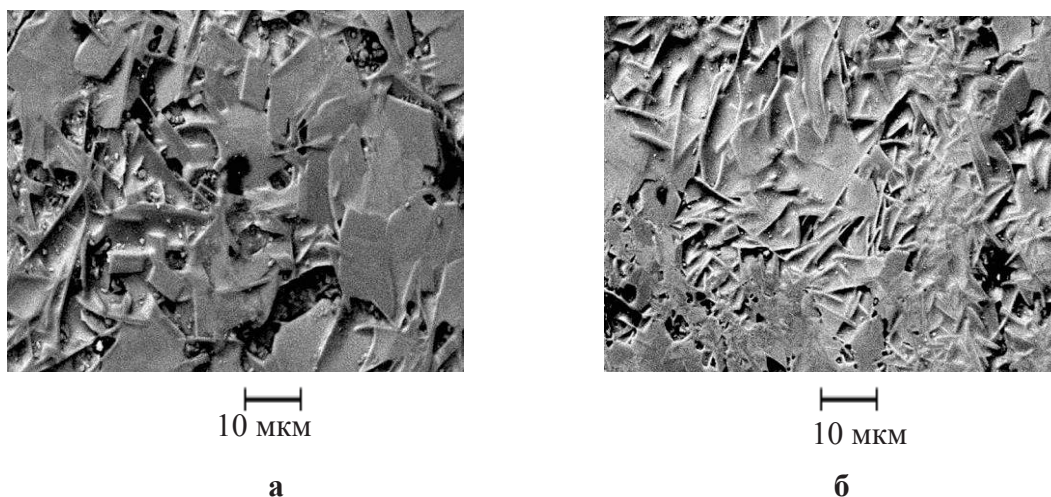
Истираемость глазурей оптимальных составов, содержащих 10 мас. % добавок, составила 2.

Полученные покрытия обладали химической устойчивостью к раствору №1 (гипохлорид натрия при содержании активного хлора 13 %) и №2 (хлористый аммоний 100 г/дм<sup>3</sup>) в течение 24 ч, что отвечало требованиям ГОСТ 27180 и позволяло отнести покрытия к классу ГА.

Глазури обеспечивали термическую устойчивость в соответствии с требованиями ГОСТ 27180.

Основными кристаллическими фазами, формирующимися в глазурных покрытиях, содержащих Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются гематит ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), маггемит ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и анортит (Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]). Марганецсодержащие покрытия содержали кристаллические образования анортита (Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]), гаусманита (MnO·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также небольших количеств рамделлита (MnO<sub>2</sub>).

Электронно-микроскопическими исследованиями структуры покрытий, проведенных на их сколе, установлена высокая степень кристаллизации обоих типов глазурей, которые представлены на рисунке.



**Рисунок – Электронно-микроскопические снимки глазурных покрытий, содержащих 10,0 мас. % добавок: а – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – MnO<sub>2</sub>**

Для железосодержащего покрытия оптимального состава характерно преимущественное преобладание пластинчатых кристаллов, по-разному ориентированных на его поверхности. Размеры кристаллов составляют от 10 до 50 мкм по наибольшему измерению. Данные кристаллические образования по габитусу близки к анортиту.

Второй тип кристаллов – изометричные, которые редко рассеяны по поверхности глазури и располагаются преимущественно на участках между пластинчатыми образованиями, которые заполнены стеклофазой. Их размер не превышает 0,2 мкм.

Для марганецсодержащего покрытия характерна также высокое содержание пластинчатых, более вытянутых в одном направлении кристаллов. Размер их по наибольшему измерению составляют от 3 до 40 мкм.

Присутствуют также кристаллы игольчатого типа с размером от 0,5 до 40 мкм, расположенные неравномерно по поверхности скола.

Участки стекловидной составляющей занимают не более 10 % поверхности покрытия. Присутствуют единичные изометричные кристаллы с размером не более 0,1 мкм.

Антибактериальная активность покрытий оптимальных составов (10 мас. % добавок), согласно заключению РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск), составляет по отношению к тест-штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 для железосодержащего покрытия 1,09, а марганецсодержащее покрытие не обладает антибактериальной активностью к данному грамотрицательному штамму.

Что касается биоцидной активности к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (грамположительный), то антибактериальная активность составляет для железосодержащего покрытия 1,42; для марганецсодержащего – 1,15.

Это позволяет судить о разном механизме воздействия данных оксидов на штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Проведенные исследования позволили установить возможность применения оксидов Fe (III) и марганца Mn (IV) для получения глазурных покрытий, обладающих антибактериальными свойствами, в составах полуфриттованных глазурей для керамогранита.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен, А.А. Химия стекла/ А.А. Аппен. – Л.: Химия. – 1970. – 352 с.
2. Antibacterial applications of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and study of their structural, optical, magnetic and cytotoxic characteristics/ Applied Nanoscience. – 2018. – Vol. 8. – P. 137–153.
3. Touati D. Iron and oxidative stress in bacteria/ Arch Biochem Biophys. – 2000. – Vol. 373. – P. 1–6.