

4. Chen B., Zhou D., Zhu L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures // Environmental science & technology. – 2008. – Т. 42. – №. 14. – С. 5137-5143.

3. Burakov A. E., Kuznetsova T.S., Burakova I. V., Ananyeva O. A., Mkrtchyan E. S., Dyachkova T. P., Tkachev A. G. Hydrothermal synthesis of highly effective carbon sorbent based on renewable resources. Liq. Cryst. and their Appl., 2023, 23 (3), 54–65 (in Russ.).

УДК 666.295.7

**И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, Д.В. Кучерова**  
Белорусский государственный технологический университет  
Минск, Беларусь

## **АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК**

*Аннотация.* Приведены результаты исследований получения полуфриттованных глазурных покрытий для керамических плиток, обладающих антибактериальной активностью по отношению к штаммам бактерий, посредством введения в состав глазури оксидов переходных металлов  $Ce_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $ZnO$  и  $CuO$  и формирования требуемых кристаллических фаз.

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

## **ANTIBACTERIAL GLAZES FOR CERAMIC TILES**

*Abstract.* The results of research in the field of obtaining semi-fritted glaze coatings for ceramic tiles that have antibacterial activity against bacterial strains *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 by introducing transition metal oxides  $CeO_2$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $ZnO$  and  $CuO$  into their composition are presented.

Целью данных исследований является разработка антибактериальных покрытий для керамических плиток, применяемых в учреждениях здравоохранения и фармацевтических предприятиях, детских дошкольных учреждениях и учебных заведениях, предприятиях пищевой промышленности, спортивных сооружениях и

др. Это обеспечит повышение конкурентоспособности и расширение потребительских свойств керамических изделий.

Технология биоцидной защиты обеспечивается за счет наличия добавок, вводимых в состав глазури, которые должны действовать весь срок службы покрытий, обеспечивая защиту от роста бактерий и безопасность для окружающей среды и здоровья людей [1].

Данные исследования посвящены разработке составов и технологии получения полуфриттованных глазурных покрытий с антибактериальной активностью для керамогранита и плиток для полов.

Осуществлено проектирование и выбор системы базового состава сырьевых материалов, а также биоцидных добавок – оксидов переходных металлов. Сырьевая композиция базировалась на применении фритты многокальциевого состава в количестве 20–30 мас. % и следующих материалов: доломитовой муки, кварцевого песка, полевого шпата, глинозема, каолина мокрого обогащения, глины огнеупорной. Биоцидными добавками являлись оксиды переходных металлов молибдена ( $\text{MoO}_3$ ), вольфрама ( $\text{WO}_3$ ), висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), меди ( $\text{CuO}$ ), железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), марганца ( $\text{MnO}_2$ ), цинка ( $\text{ZnO}$ ) и церия ( $\text{CeO}_2$ ). Количество добавок составляло 5–15 мас. %, а  $\text{CuO}$  – от 5 до 25 мас. %.

Приготовление глазурных суспензий велось мокрым помолом составляющих при влажности суспензии 35–38 % до остатка на сите №0056 (10 085 отв./ $\text{cm}^2$ ) в количестве 0,5–0,8 мас. % сырья. Глазурные суспензии наносили на высушенный полуфабрикат керамогранита и плиток для полов и подвергались обжигу в интервале температур (1180–1200) $\pm$ 5 °С в течение 50–60 мин. Полученные результаты обжига свидетельствовали о формировании высококачественных матовых и полуматовых глазурных покрытий, обладающих противоскользящим эффектом при содержании добавок от 7,5 до 10, а  $\text{CuO}$  – от 10 до 20 мас. %.

При добавке 5–10 мас. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  получены полупрозрачные покрытия. Белые глушеные глазури обеспечивались за счет применения оксидов церия, молибдена, цинка и вольфрама при их введении в таком же количестве. Глазури имели высокую степень белизны, составляющую 58–78 %. Железо- и марганецсодержащие покрытия во всем диапазоне содержания добавок формировали глазури преимущественно коричневого цвета различных оттенков, в зависимости от количественного содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ . Медьсодержащие составы имели как матовую, так и полуматовую и блестящую металлизированную фактуру. Так, при содержании  $\text{CuO}$  от 10 до 15 мас. % формировались блестящие металлизированные

покрытия со значениями блеска от 65 до 100 % преимущественно черного цвета. Рост содержания CuO приводил к матовости покрытий, которые имели черный и черно-серый цвет.

Все синтезированные качественные глазури оптимальных областей составов обеспечивали соответствие их требованиям ГОСТ 13996 «Плитки керамические. Общие технические условия» по показателям качества покрытий, термической и химической устойчивости, морозостойкости, износостойкости, устойчивости к образованию пятен и другим показателям. По износостойкости керамогранит соответствовал классу 3, по химической устойчивости – классу GA, по устойчивости к образованию пятен – классу А.

В зависимости от применяемых добавок температурный коэффициент линейного расширения синтезированных глазурных покрытий находился в интервале  $(66,1-79,2) \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что соответствовало термическому расширению керамической основы.

Важным физико-химическим свойством глазурей являлась микротвердость, которая определялась также типом вводимых добавок и ее значения находились в пределах 4300–6224 МПа, повышаясь с ростом содержания оксидов переходных металлов.

Анализ антибактериальной активности покрытий проведен в РУП «Научно-практический центр гигиены» в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов». Определено, что антибактериальная активность глазурей в отношении грамположительного штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 находилась в пределах  $(0,71-1,15) \pm 0,03$ . По повышению антибактериальной активности к данному штамму покрытия, содержащие исследованные оксиды-добавки в количестве 7,5 мас. %, располагались в следующий ряд: ZnO (0,41) → CeO<sub>2</sub> (0,71) → WO<sub>3</sub> (0,84) → Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,99) → MoO<sub>3</sub> (1,02) → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,12) → MnO<sub>2</sub> (1,15) → CuO (1,2).

По отношению к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 антибактериальная активность находилась в следующей последовательности: MoO<sub>3</sub> (0,30) → MnO<sub>2</sub> (0,32) → Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,33) → CeO<sub>2</sub> (0,6) → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,65) → ZnO (1,1) → CuO (1,0).

В настоящее время на ОАО «Керамин» Республики Беларусь применяется антибактериальная добавка фирмы Microban (США), обеспечивающая антибактериальную активность к соответствующим штаммам, составляющую 0,40 и 0,52.

Определена особенность процессов глазурирования путем термообработки шихтовых композиций синтезированных глазурей в интервале температур 20–1200 °С.

Всем составам характерно наличие неинтенсивного эндотермического эффекта с минимумом при 262 – 272 °С, обусловленного диссоциацией глинистых составляющих. Переход низкотемпературного кварца в его высокотемпературную модификацию характеризовался минимумом эндоэффекта при 573 – 575 °С.

Эндоэффекты с глубоким минимумом при 735 – 771 °С связаны с распадом и диссоциацией  $MgCO_3$  доломита и образованием  $MgO$ . Формирование кристаллической составляющей происходило с максимумом экзоэффекта различной интенсивности при температуре 828 – 917 °С. Данный экзотермический эффект невеликовался эндотермическим процессом разложения  $CaCO_3$ , входящего в состав доломита. Эндотермические эффекты с минимумами в области температур 1075 – 1177 °С обусловлены плавлением составляющих глазурной шихты.

Для некоторых оксидов переходных металлов при термообработке характерны модификационные превращения. Так, неглубокий эндотермический эффект с минимумами при 840 – 848 °С обусловлен восстановлением части  $Bi_2O_3$  до  $Bi_2O_5$ .  $MnO_2$  в области температур 527 – 543 °С переходил в  $\beta$ -курнакит ( $\beta$ - $Mn_2O_3$ ), что обуславливало эндотермический эффект с неглубоким минимумом, а при 1075 – 1079 °С – полиморфным превращением  $\beta$ -гаусманита ( $\beta$ - $Mn_3O_4$ ) в  $\gamma$ -гаусманит ( $\gamma$ - $Mn_3O_4$ ). Для молибденсодержащих глазурей характерен дополнительный эндоэффект с минимумом при 647 – 701 °С, который вызван восстановителем  $MoO_3$  до  $MoO_2$ . Железосодержащие составы характеризовались наличием эндоэффекта с минимумом при 678 – 685 °С, обусловленного переходом  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (гематит) в  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  (маггемит). Медьсодержащие глазури также характеризовались окислением  $CuO$  (тенорит) до куприта ( $Cu_2O$ ), что отвечало эндотермическому эффекту с минимумом при 1080 – 1115 °С. Эндотермический эффект с минимумом 1050 – 1080 °С обусловлен разложением  $CuO$  и плавлением двух оксидов меди ( $CuO$  и  $Cu_2O$ ) [2].

Рентгенофазовым анализом установлено, что анортит входил в состав всех исследованных составов. Для церийсодержащих глазурей характерно присутствие кристаллической фазы  $CeO_2$ . Вольфрамсодержащие глазури характеризовались наличием дифракционных максимумов, которые отвечали кристаллическим фазам шеелита ( $CaWO_4$ ) и оксида вольфрама ( $WO_3$ ). Кристаллические

образования в виде висмита ( $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) характерны для висмутсодержащих покрытий. Железосодержащим глазурям характерно наличие кристаллических фаз маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Марганецсодержащие покрытия характеризовались наличием браунита ( $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) и рамсделита ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ). Глушеные молибденсодержащие покрытия включали оксиды молибдена  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$ , цинксодержащие – цинкит ( $\text{ZnO}$ ), а медьсодержащие – тенорит ( $\text{CuO}$ ) и куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Проведенные исследования позволяли судить, что в железо-, вольфрамсодержащих глазурях процессы кристаллизации обеспечивались за счет присутствия реликтовых зерен оксидов железа, церия и висмута соответственно, а для остальных покрытий кристаллические образования формировались из стекловидного расплава.

Изучены фазовый состав и структура покрытий, позволяющие установить их особенности.

Исследования структуры глазурей методом инфракрасной спектроскопии установлено присутствие изолированных группировок  $[\text{VO}_3]$  и наличие их валентных ассиметричных колебаний.

Имеются также области с практически ненарушенными связями в группировках  $\text{Si-O-Si}$ , а также наблюдаются деформационные и валентные колебания в данных группировках. Характерны валентные колебания групп  $\text{Si-O}^-$  и  $\text{Si(Al)-O}^-$ , а также деформационные колебания групп  $\text{O-Si(Al)-O}^-$ .

Кроме того, установлено наличие полос поглощения, отражающих колебания тригональных групп со связями  $\text{V}^{\text{III}}\text{-O-V}^{\text{III}}$ .

Методом электронной микроскопии подтверждено наличие кристаллических образований, габитус которых соответствует природе сформированных кристаллических фаз. Последние распределяются неравномерно в стекловидной матрице, созданной стеклообразующими и модифицирующими составляющими.

Для глушеных глазурей, содержащих  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{WO}_3$ , характерно наличие изометричных кристаллов в виде единичных образований и их скоплений с размером от 0,1 до 8,0 мкм, которые занимают 30 – 60% площади покрытия. Более крупные кристаллы размером от 3,0 до 50,0 мкм сформированы железо- и марганецсодержащими составами, которые имеют преимущественно призматический габитус и занимают от 80 до 90% площади. Оксиды меди кристаллизуются в виде крупных дендритовых и скелетообразных кристаллических сростков, площадь которых не превышает 30 % поверхности. Висмутсодержащие покрытия имеют

кристаллы пластинчатой и чешуйчатой формы с размером от 5,0 до 16,0 мкм. Их количества составляет 10 – 30 % площади огневого зеркала.

Преимущество синтезированных покрытий состоит в обеспечении бактерицидных свойств по всему слою глазури, а не только на поверхности покрытия, что происходило при применяемой ныне для импортируемых добавок технологии нанесения в виде суспензии на сырой слой покрытия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору №Х22УЗБ–023.*

### **Список использованных источников**

1. A novel antibacterial coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization / F. Heidenau [et al.] // Journal of Material Science: Materials in Medicine. – 2005. – Vol. 16. – P. 883 – 888.
2. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова [и др.]: – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

УДК 666.223.9:666.189.21

**М.В. Дяденко, И.А. Левицкий**

Белорусский государственный технологический университет  
Минск, Беларусь

### **ДИФфуЗИЯ ИОНОВ НА ГРАНИЦЕ СПАЕВ СТЕКОЛ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА**

*Аннотация.* Приведены результаты исследования миграции ионов-стеклообразователей, ионов-модификаторов, а также красящих ионов в паре стекол системы «световедущая жила – светоотражающая оболочка» и «светоотражающая оболочка – защитная оболочка». Установлена зависимость миграции ионов от с величины ионных радиусов.

**M.V. Dyadenko, I.A. Levitskii**

Belarusian State Technological University  
Minsk, Belarus

### **ION DIFFUSION AT THE BOUNDARY OF GLASS LAYERS IN THE PRODUCTION OF OPTICAL FIBER**