

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

## ЦИНКСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК

Целью исследования явилось установление закономерностей синтеза цинксодержащих полуфриттованных глазурей, обладающих комплексом физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик с целью их применения для декорирования керамогранита и плиток для полов.

Оксид цинка в стеклах и стекловидных покрытиях уменьшает температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температуру плавления и вязкость, повышает склонность к кристаллизации и их химическую устойчивость. Показатель преломления ZnO составляет 2,02–2,07, температура плавления – 1975 °С. ZnO обеспечивает антибактериальные свойства силикатным покрытиям [1–3].

В работе в качестве исходных сырьевых композиций использовалась поликомпонентная система, включающая следующие составляющие, мас. %: доломит 17,5–22,5; фритту алюмоборосиликатную 2/154 20,0 – 32,5; цинковые белила марки БЦОМ – 5,0–15,0. Постоянными составляющими в смеси являлись полевой шпат марки ПШС – 0,02–21; глинозем SALOX M – S1, каолин КБЧ – 1, глина огнеупорная КМК – 1 и песок кварцевый ВС – 040–1. Их общее количество составляло 45,0 мас. % в установленном в процессе исследований соотношении.

Мокрый помол глазурных суспензий производился до остатка на сите № 0063 (100085 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,3–0,5 % в течение 25 ± 1 мин при влажности 45–48 %. Нанесение глазурей осуществлялось на высушенный полуфабрикат керамической плитки с последующим обжигом в промышленной печи FMS – 2590 на ОАО «Керамин» (г. Минск) при температуре 1200±5 °С в течение 60±2 мин.

В процессе обжига формировались качественные глушеные покрытия без дефектов поверхности. Особенность синтезированных покрытий явилось повышение их блеска от 15 до 85 % с ростом содержания ZnO в них от 5,0 до 15,0 мас. %. Матовые покрытия формировались при содержании ZnO, составляющем 5,0–7,5 мас. %.

Весьма важную роль играло содержание фритты и доломита. Белизна глазурных покрытий составила 64–73 % и незначительно снижалась от 73 до 67 % при содержании 5,0 мас. % ZnO, и до 63 – 69 % – при их количестве 15,0 мас. %. Повышение содержания доло-

мита также приводило к снижению белизны покрытия, а фритты – к ее росту.

Значения блеска глазурей находились в очень широком интервале – от 15 до 85 %. Причем, при его содержании ZnO от 5,0 до 7,5 мас. % значения блеска составляли 15–65 %, при 12,5 – 15,0 мас. % возрастали до 49–78 %. Данный показатель также в значительной степени снижался при повышении содержания фритты в составе композиции и составлял 64–69 % при 20,0–22,5 мас. % и 15–32 % – при 30,0–32,5 мас. % фритты.

Таким образом в исследованной области системы формировались покрытия матовой, полуматовой и блестящей фактур.

Белизна и блеск покрытий определялись с помощью блескомера ФБ – 2 (Россия).

ТКЛР покрытий исследовался с помощью электронного дилатометра DIL 402 PC (Германия) и являлся определяющим при подборе глазури к керамической основе керамогранита, значения ТКЛР, которой составляли  $66,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Интервал показателей ТКЛР для синтезированных покрытий составлял  $(64,5 - 81,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , закономерно понижаясь с ростом содержания ZnO. Наиболее существенное влияние на его значения имело также содержание как доломита, так и фритты, вводимых взамен ZnO.

Микротвердость глазурей исследованных составов находилась в интервале 4984 – 6104 МПа и также повышалась при содержании доломита и фритты, введенных взамен ZnO. Определение показателя велось на приборе Wolpert Wilson (Германия).

Физико-химические свойства синтезированных глазурей определялись в соответствии с требованиями ГОСТ 27180 – 2019 «Плитки керамические. Методы исследования» в соответствии с требованиями ГОСТ 13996 – 2019 «Плитки керамические. Общие технологические условия».

Химическая стойкость определялась к стандартным растворам № 1 (раствор хлористого аммония концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>) и № 2 (раствор гипохлорита натрия – 20 м<sup>2</sup>/дм<sup>3</sup>). Выдержка покрытий в растворах в течение 24 ч позволяло по показателю химической стойкости глазури отнести покрытия классу GA.

Термостойкость и морозостойкость плиток также соответствовала требованиям ГОСТ 13996. По износостойкости, исследованной с помощью абразиметра JSO – 8 «Cabtec» (Италия), плитки относились ко второму классу. По устойчивости к образованию пятен глазури соответствует классу А.

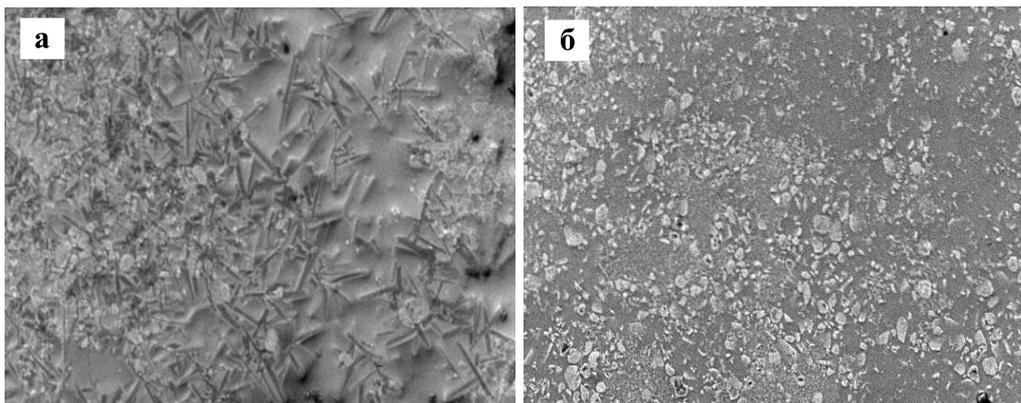
Исследование антибактериальной активности глазурных покрытий проводилось в РУП «Научно-практический центр гигиены» по ISO 22196:2011 «Измерение бактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Составы, содержащие 7,5 мас. % ZnO, обладали антибактериальной активностью к тест-штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, которая составляла 1,1; а к *Escherichia coli* ATCC 8739 – 0,42. При повышении содержания ZnO до 15,0 мас. % антибактериальная активность покрытий снижалась и составляла к *Staphylococcus aureus*  $0,6 \pm 0,1$ , а к *Escherichia coli* покрытия не обладали антибактериальной активностью. Это обусловлено особенностью формирования кристаллических фаз в глазурных покрытиях. Так, при содержании 5,0–7,5 мас. % ZnO установлено наличие кристаллических образований цинкита ZnO, ганита  $ZnAlO_4$ , анортита  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ . Повышение содержания ZnO до 10,0–15,0 мас. % вызывало снижение содержания цинкита и повышение кристаллической фазы ганита, а также образование метасиликата цинка. Это позволяет заключить, что снижение содержания цинкита обуславливает уменьшение значений антибактериальной активности.

Дефференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) с помощью установки DSC 402 F3 (Германия) определены процессы глазурирования в сырьевой смеси. Небольшой по интенсивности эндотермический эффект при 260–267 °С обусловлен удалением влаги из глинистых минералов. Мало интенсивный эндотермический эффект при 571–575 °С вызван модифицированными изменениями кварца. Разложение доломита интенсивно протекало при 769–782 °С с образованием  $CaCO_3$  и MgO, что обуславливалось глубоким эндотермическим эффектом. Максимумом эндоэффекта при 843–862 °С связан с формированием анортита и он частично нивелирован налагающимся эффектом разложением  $CaCO_3$  доломита. Плавление составляющих глазурной суспензии отмечалось эндоэффектом в интервале температур 1020–1110 °С.

Электронно-микроскопическими исследованиями определено, что структура покрытий, содержащих 7,5 и 15,0 мас. % ZnO значительно отличаются по типу кристаллических образований (рисунок 1).

При содержании 7,5 мас. % кристаллы на поверхности глазури расположены неравномерно. Наблюдается образование листоватых кристаллов размером от 5 до 30 мкм. Присутствовали единичные игольчатые кристаллы, а также образования неизометричного габитуса размером 8–10 мкм, неравномерно расположенные по поверхности покрытия. Стекловидная фаза составляла при этом около 50 %.



50 мкм

**Рисунок 1 – ЭМ-снимки глазурных покрытий, содержащих ZnO мас. %: а – 7,5; б – 15,0**

Повышение количества ZnO до 15 мас. % вызывало существенное изменение структуры. Преобладали пластинчатые кристаллы размером от 3 до 8 мкм, более равномерно расположенные на поверхности глазурного слоя. Имелись также изометричные кристаллические образования диаметром 0,1–0,8 мкм. Содержание стекловидной фазы составляло около 60 % поверхности глазурного слоя.

Проведенные исследования позволили определить особенности формирования структуры и свойств цинкосодержащих глазурных покрытий, включая антибактериальные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований  
по договору X22УЗБ – 023.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боровой, В. Ю. Антибактериальные свойства боросиликатной эмали с наноразмерными частицами оксида цинка / В. Ю. Боровой, М. В. Чубик, О. В. Казьмина // *Стекло и керамика* – 2023. – Т. 96. – № 3. – С. 41 – 46.
2. Саввова, О. В. Влияние оксидов цинка и олова на бактерицидные свойства стеклоэмалевых покрытий / О. В. Саввова. / *Стекло и керамика*. – 2014. – №7. – С. 37 – 40.
3. Reddy, K. M. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic system / K. M. Reddy, K. Feris, J. Bell // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – № 90. – 479 – 489.