

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);
М. Х. Арипова, проф., д-р техн. наук;
З. А. Бабаханова, проф., д-р техн. наук (ТХТИ, г. Ташкент);
М. В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
Д. В. Кучерова, соискатель (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЛАЗУРЕЙ

Задачей исследований явилась разработка составов глазурных покрытий для керамогранита, обладающих высоким уровнем физико-химических свойств в соответствии с требованиями ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия» с обеспечением их антибактериальной активности.

Формирование требуемых характеристик продукции базировалось на использовании действующих технологических режимах производства керамогранита, изготавливаемого ОАО «Керамин», с использованием антибактериальной добавки, поставляемой американской компанией «Microban», характеризующейся содержанием соединений серебра. Антибактериальная активность изготавливаемых плиток по отношению к тест-штаммам составляет для *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 – 0,40; к *Escherichia coli* ATCC 8739 – 0,52.

В качестве антибактериальных добавок в работе использовались оксиды переходных металлов церия CeO_2 , молибдена MoO_3 , вольфрама WO_3 , висмута Bi_2O_3 , железа Fe_2O_3 и марганца MnO_2 .

В качестве базового состава на основании ранее выполненных исследований [1] выбрана полуфриттованная глазурь, следующего химического состава, мас. %: 45,40 SiO_2 ; 19,63 Al_2O_3 ; 0,13 TiO_2 ; 0,17 Fe_2O_3 ; 28,85 (CaO+MgO); 3,34 ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$); 0,89 ZrO_2 и 1,59 B_2O_3 . В состав глазури входили доломит, полевой шпат, глинозем, кварцевый песок, каолин, огнеупорная глина. Глазурь также содержала прозрачную многокальциевую фритту 2/154, используемую в производстве на ОАО «Керамин», которая вводилась в количестве 37,5 мас. %. В указанную глазурь взамен части фритты осуществлялась добавка оксидов переходных металлов в количестве 5,0–15,0 мас. %. Шаг варьирования компонентов составил 2,5 мас. %.

Приготовление глазурных суспензий производилось совместным мокрым помолом в течение 30 мин сырьевых составляющих до остатка на сите №0063 (10 085 отв./см²) в количестве 0,3–0,5 мас. %. Обжиг покрытий, нанесенных на высушенный до влажности 1,5–2,0 %

полуфабрикат керамогранита, осуществлялся при температуре 1200 ± 5 °С в течение 60 ± 2 мин на поточно-конвейерной линии ОАО «Керамин».

Все составы, кроме содержащих CeO_2 , обеспечили качественные покрытия различной окраски и фактуры.

Для церийсодержащих составов производилась корректировка матрицы с повышением содержания полевого шпата, доломита и фритты глазури с целью увеличения степени ее плавления.

Глазурные покрытия, содержащие CeO_2 , MoO_3 и WO_3 , формировали глушенное покрытие высокой белизны преимущественно матовой фактуры. Составы, включающие Fe_2O_3 и MnO_2 , обеспечивали во всем диапазоне содержания добавок окраску от светло-шоколадного до коричневых тонов. Глазури, содержащие Bi_2O_3 , имели полупрозрачное покрытие желтовато-кремового цвета.

Исследуемые оксиды переходных металлов по степени повышения значений блеска покрытий располагались в следующей последовательности, %: CeO_2 (3–5) $\rightarrow$ MnO_2 (4–6) $\rightarrow$ Fe_2O_3 (11–15) $\rightarrow$ MoO_3 (13–14) $\rightarrow$ WO_3 (12–18) $\rightarrow$ Bi_2O_3 (15–20) $\rightarrow$ исходный состав (73–75), что обусловлено особенностями процессов их кристаллизации. По значениям белизны вводимые оксиды располагались в следующем положении, %: исходный состав (28–32) $\rightarrow$ Bi_2O_3 (30–38) $\rightarrow$ MoO_3 (58–75) $\rightarrow$ WO_3 (59–77) $\rightarrow$ CeO_2 (63–78) и эти значения в меньшей степени зависели от показателя преломления, а определялись степенью кристаллизации покрытий.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазурей зависит, как известно, от прочности связи между элементами структуры и силы взаимодействия между ними и являлся очень важной характеристикой, определяющей согласованность керамической основы и покрытий. По степени повышения значений ТКЛР влияние оксидов переходных металлов располагалось в следующем порядке, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$: Bi_2O_3 (63,8–67,0) $\rightarrow$ CeO_2 (66,1–67,9) $\rightarrow$ исходный состав (67,8) $\rightarrow$ MoO_3 (69,3–85,1) $\rightarrow$ MnO_2 (79,6–85,2) $\rightarrow$ Fe_2O_3 (85,1–96,3).

Микротвердость покрытий также являлась важной характеристикой, косвенно свидетельствующей об их износостойкости, и ее значения для глазурей синтезированных составов возрастали с введением оксидов в следующей последовательности, МПа: исходный состав (4203–4312) $\rightarrow$ MoO_3 (4340–5695) $\rightarrow$ CeO_2 (4400–5920) $\rightarrow$ Fe_2O_3 (5312–5782) $\rightarrow$ Bi_2O_3 (5672–5870) $\rightarrow$ MnO_2 (5816–6230) $\rightarrow$ WO_3 (5834–6342). Данные показатели свидетельствовали, что определяющим фактором, влияющим на микротвердость покрытий, также служили

кристаллизационные свойства глазурей, а не относительная твердость формирующихся кристаллизующихся фаз.

Испытание глазурных покрытий в соответствии с ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» показало, что их физико-механические характеристики обеспечивали соответствие требованиям для плиток класса ВІа. По химической устойчивости покрытия обеспечивали требования класса GА, по износостойкости – класса 3 (средняя), по устойчивости к образованию пятен – класса А, отвечали также требованиям термостойкости и морозостойкости.

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

Установлено, что по отношению к грамположительному штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 синтезированные глазурные покрытия, содержащие 7,5 мас. % добавок, характеризовались показателями, возрастающими в следующей последовательности: ZnO (0,41) → WO₃ (0,84) → Bi₂O₃ (0,99) → CeO₂ (1,0) → MoO₃ (1,02) → MnO₂ (1,15) → Fe₂O₃ (1,42).

По отношению к грамотрицательному штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 антибактериальная активность ниже и возрастает в следующем порядке: MoO₃ (отсутствие) → MnO₂ (0,32) → Bi₂O₃ (0,33) → WO₃ (0,65) → Fe₂O₃ (1,09) → CeO₂ (1,50).

Проведенные исследования позволили разработать составы полуфриттованных белых глушеных и цветных глазурей, обладающих требуемыми эксплуатационными свойствами, высокой декоративностью и антибактериальной активностью, что обеспечивает импортозамещение поставляемых из-за рубежа антибактериальных добавок.

Установлено, что антибактериальная активность покрытий обеспечивается характером и количественным содержанием формирующихся в процессе обжига кристаллических фаз. В качестве таковых необходимо сохранение реликтовых зерен используемых оксидов переходных металлов или их формированием из стекольного расплава.

Так, для церий- и вольфрамсодержащих глазурей такими фазами являлись реликтовые зерна соответствующих оксидов. Повышение антибактериальной активности для них наблюдалось с ростом дисперсности вводимых оксидов.

Для цветных железо- и марганецсодержащих покрытий присутствовали оксиды Fe₂O₃ или MnO₂ соответственно, в различных модификационных состояниях.

Для молибден-, марганец- и висмутсодержащих составов характерно плавление оксидов с последующим формированием соответствующих оксидов из расплава.

Для всех глазурных составов, синтезированных в процессе работы, характерно наличие кристаллической составляющей в виде анортита, формирующегося из расплава в процессе высокотемпературного обжига в интервале температур 828–912 °С.

Важную роль в формировании оксидов металлов, обеспечивающих антибактериальные свойства, являлась степень дисперсности биоцидных добавок, которая должна определяться индивидуально для каждого из них.

Дифференциально-сканирующей калориметрией установлены фазовые превращения, наблюдаемые в сырьевых шихтах при термообработке. Присутствовали эндотермические эффекты, характерные для удаления гидратной влаги из глинистых материалов, модификационных переходов низкотемпературного кварца в высокотемпературный. Наблюдались также эндотермические эффекты, обусловленные разложением доломита, плавлением фритты и других составляющих глазурных суспензий. Экзотермические эффекты обусловлены кристаллизационными процессами, наблюдаемыми в покрытиях.

Методом ИК-спектроскопии определены особенности формирования структуры глазурных составов. Установлено присутствие изолированных группировок $[\text{BO}_3]$ и их ассиметричных колебаний, наличие практически ненарушенных связей, принадлежащих группировкам Si-O-Si . Наблюдались валентные и деформационные колебания группировок O-Si-O , O-Si(Al)-O , Si(Al)-O^- .

Характерной особенностью структуры глазурных покрытий являлось наличие кристаллических образований, характерных для каждого их типа.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкий, И.А. Свойства и структура молибденсодержащих биоцидных глазурей / И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, Д.В. Кучерова // Труды БГТУ. – 2023. – Серия 2, №2. – С. 57–64.