

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Боровой Виталий Юрьевич

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ БОРОСИЛИКАТНЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭМАЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИНКА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Казьмина Ольга Викторовна

д.т.н., профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Официальные оппоненты:

Яценко Елена Альфредовна д.т.н., профессор кафедры общей химии и технологии силикатов, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платонова», г. Новочеркасск

Борило Людмила Павловна д.т.н., профессор кафедры неорганической химии, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет», г. Томск,

Защита состоится 10 декабря 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Ленина 43а, корп.2, ауд.117.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан

« » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24
Доктор технических наук, профессор



Вакалова Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

Широко распространенная проблема коррозии металлов остается серьезной проблемой в различных отраслях промышленности, оказывая существенное влияние как на научные исследования, так и на бытовое применение. Эмалевые покрытия, относящиеся к системе $R_2O-RO-Al_2O_3-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$, имеют хорошие декоративные свойства, относительно низкую вязкость при температурах обжига, что делает их пригодными для широкого применения.

Повышение эксплуатационных характеристик эмалей, особенно для черных металлов, таких как чугун, остается актуальной задачей. Эмали для чугуна, который имеет более низкую теплопроводность по сравнению со сталью, должны не только обеспечивать химическую и термическую стойкость, но и обладать высокой растекаемостью. Поэтому исследования по разработке составов и технологий боросиликатных эмалей для черных металлов с улучшенными свойствами являются актуальными. Разработка новых видов силикатных эмалей с антибактериальными свойствами относится к решению актуальных проблем.

Учитывая энергоемкий характер производства эмалей, разработка энергосберегающих методов получения фритты также имеет важное значение. Один из многообещающих подходов к снижению энергопотребления при получении силикатного расплава является варка фритты в индукционной печи. Таким образом, как с научной, так и с практической точек зрения, разработка боросиликатных функциональных эмалей для изделий из черных металлов является актуальной областью исследований.

Степень разработанности темы. Существенный вклад в изучение силикатных эмалей внесли ученые научных школ НПИ (г. Новочеркасск), РХТУ (г. Москва), СПбГУПТД (г. Санкт-Петербург), представители концерна ООО Эмаль – Ставан (г. Екатеринбург), БГТУ (г. Минск) и др.. Несмотря на многочисленные исследования по эмалям, в том числе с применением оксида цинка, его влияние на свойства эмалей такие как растекаемость, белизна изучены мало и практически отсутствуют данные по антибактериальным свойствам эмалевых покрытий.

Объект исследования – силикатная эмаль на основе $R_2O-RO-Al_2O_3-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ системы с добавками оксида цинка для черных металлов.

Предмет исследования – физико-химические процессы, протекающие при получении фритты, и процессы растекания фритты различных составов на металлической подложке.

Цель работы – разработка составов и технологии боросиликатных эмалей, обладающих улучшенными свойствами и антибактериальной способностью, в

зависимости от количества введенного в состав оксида цинка и дисперсности его частиц.

Задачи для достижения поставленной цели:

1. Исследование влияния оксида цинка на свойства фритт и эмалей для черных металлов;
2. Разработка составов фритт и технологии получения эмали, обладающей повышенной белизной, растекаемостью, химической стойкостью для чугунной подложки;
3. Исследование процесса варки фритты методом индукционного нагрева;
4. Разработка состава эмали для стальной подложки, обладающей антибактериальными свойствами.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что введение в состав фритты системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ оксида цинка до 4 мас. % приводит к повышению растекаемости фритты на 13 % за счет снижения вязкости, обеспечивает достаточную химическую стойкость покрытия (класс A+), усиливает склонность эмали к кристаллизации, снижая температуру кристаллизации на 33 °С, что повышает белизну покрытия на 5 % при предварительной термоактивации фритты (500 °С).

2. Установлено, что использование индукционной варки фритты системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ускоряет процесс стеклообразования, что уменьшает продолжительность варки в среднем в два раза, по сравнению с варкой в фритты в электрической печи, за счет интенсивной электродинамической циркуляции расплава в тигле, обеспечивающей быстрое плавление и выравнивание температуры по всему объему расплава.

3. Установлено, что введение в состав покровной фритты исследуемого состава эмали наноразмерных частиц ZnO (~ 50 нм) в количестве 0,5 % увеличивает значение показателя антибактериальной активности образца эмали по отношению к кишечной палочке (*E. coli*) в среднем в пять раз, по отношению к золотистому стафилококку (*St. aureus*) в шесть раз, по сравнению с образцом без ZnO , что обусловлено кратковременным обжигом эмали в течение 3 минут и высвобождением ионов цинка, генерирующих активные формы кислорода, губительные для бактерий.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых данных по составам и способам получения боросиликатных эмалей с оксидом цинка по энергоэффективной технологии и придания покрытию антибактериальных свойств путем введения в состав шликера покровной эмали наночастиц ZnO с дополнительной обработкой ультразвуком.

Практическая значимость работы:

1. Разработан состав белого эмалевого покрытия для чугуна с улучшенным комплексом свойств по химической стойкости, растекаемости и белизне.

2. Предложен способ получения фритты более энергоэффективным методом индукционного нагрева за счет сокращения продолжительности процесса тигельной варки в лабораторной печи в два раза и снижения потребления энергии в четыре раза по сравнению с тигельной варкой в лабораторной печи электрического нагрева.

3. Разработан состав, содержащий 44 % - SiO_2 , 16 % - TiO_2 , 15 % - Na_2O , 12% - V_2O_5 , 4 % - K_2O , 4 % - P_2O_5 , 3 % - Al_2O_3 , 2% - MgO , с дополнительно введенным в шликер покровной эмали 0,5 % наноразмерного ZnO , для получения белой эмали на стальных изделиях с антибактериальным действием по отношению к грамположительным (*St. Aureus*) и грамотрицательным (*E. Coli*) бактериям.

Методология работы построена на гипотезе о возможности регулирования свойств силикатных эмалей путем введения в их состав добавок оксида цинка с учетом количества и размера его частиц. Этапы работы представляют собой комплексное исследование компонентов и процессов формирования базовых составов с введением оксида цинка. В состав фритты для эмалирования чугуна оксид цинка вводился непосредственно в шихту для получения заданных свойств. В случае получения антибактериальной эмали для стали наноразмерный оксид цинка вводился в покровный шликер.

Методы исследования. Для исследования свойств разрабатываемых эмалей использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ, метод лазерной дифракции, растровая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, дилатометрия и программа «SciGlass» для расчета свойств стекол. Физико-механические свойства силикатных эмалей оценивались согласно общепринятым методикам действующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о границах содержания ZnO ($3,5 \pm 0,5\%$) в титано-боросиликатной эмали, обеспечивающие растекаемость фритты (до 53 мм), химическую стойкость (класс A+), коэффициент диффузного отражения покрытия (до 83 %).

2. Положение об интенсификации процесса варки боросиликатной фритты способом индукционного нагрева, позволяющего уменьшить продолжительность варки и повысить ее эффективность.

3. Положение о влиянии наноразмерных частиц ZnO , введенных в состав покровного шликера боросиликатной эмали в количестве 0,5 %, на увеличение значения показателя антибактериальной активности эмали по отношению к

кишечной палочке в пять раз (*E. coli*), по отношению к золотистому стафилококку (*St. aureus*) в шесть раз, в сравнении с контрольным образцом без добавки.

Личный вклад автора – автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, формулировании гипотезы исследовательской работы, выполнении экспериментов по получению боросиликатных эмалевых покрытий с добавками оксида цинка, исследовании их физико-химических свойств и разработки технологии их получения. Разработана технология получения фритты методом индукционной варки. По результатам исследования автором подготовлены публикации, принято участие в апробации научных результатов работы.

Степень достоверности результатов работы подтверждается тем, что все исследования проведены в аттестованных лабораториях на сертифицированном оборудовании; с использованием современных стандартных методик, приборов (дилатометр Dil 402 PC, дифференциально-термический анализатор ДТА/ДСК STA 449 Jupiter, дифрактометр ДРОН-3М, микроскоп JEOL JSM-6000, дифракционный анализатор частиц SALD-7101, микроскоп JEOLJSM – 7500FA, блескомер ФБ-2) и технических средств; количеством полученных образцов и проведенных измерений.

Апробация работы: основные результаты исследования доложены и обсуждены на следующих конференциях: «Материалы Международной научно-технической конференции» (г. Минск, 2020); Сборник трудов международного научного симпозиума имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2020); Сборник материалов II Всероссийской научно-методической конференции, (г. Томск, 2020); «Материалы XXII, XXIII, XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера» (г. Томск, 2021, 2022, 2023 гг.); «Материалы XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». (г. Москва, 2021); «Сборник тезисов научной школы – конференции с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (г. С-Петербург, 2022); «Сборник научных трудов IX Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее». (г. Томск, 2022); «Сборник научных трудов X Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых» (г. Томск, 2022); Материалы Международная научно-практическая конференция. Производственные системы будущего: опыт внедрения lean и экологических решений (г. Кемерово, 2022 г).

Публикации: Результаты работы представлены в 16 работах, из них 3 публикации из списка, рекомендованного ВАК, в том числе 3 публикации, индексированные в базах Scopus и (или) WoS.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 139 наименований. Работа изложена на 143 листах машинописного текста, содержит 46 таблиц и 65 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная и практическая значимость результатов работы.

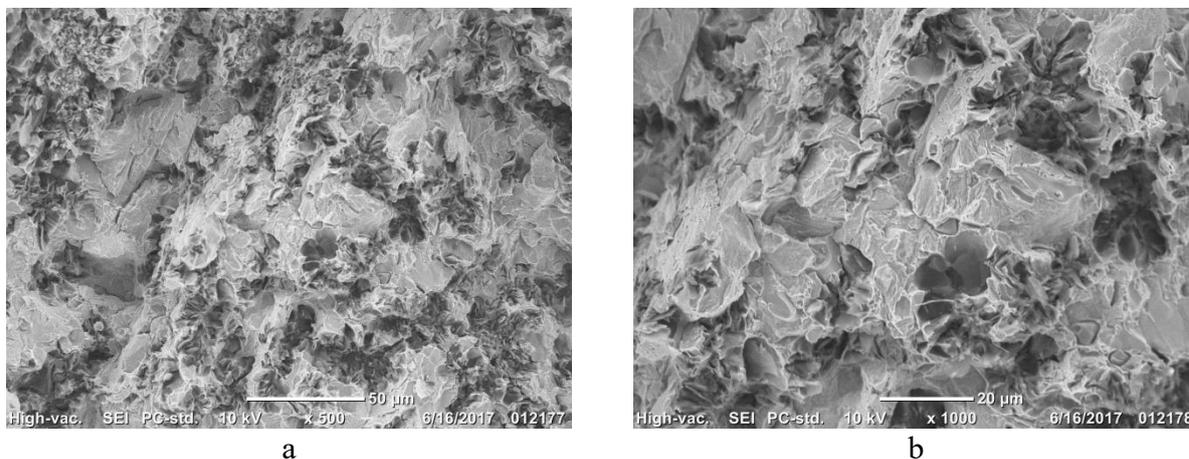
В первой главе «Анализ научных и практических достижений в области составов и технологий силикатных эмалей» проанализированы научные данные по составам, структуре и свойствам боросиликатных функциональных эмалей для черных металлов. Описаны структура и свойства оксида цинка, его влияние на процесс получения и свойства силикатной эмали. Боросиликатные системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обладают рядом преимуществ перед щелочными и кальций – содержащими системами: легкоплавкость (температуры синтеза $<1400^\circ\text{C}$); высокая растекаемость (технологичность); высокая химическая устойчивость к реагентам первой группы; повышенная стойкость к механическим повреждениям; высокая термостойкость. В литературе отсутствуют данные по получению силикатных методом индукционного нагрева. Аналитический обзор показал актуальность и перспективность получения силикатных покрытий, обладающих антибактериальным эффектом.

Во второй главе «Характеристика сырьевых материалов, методы исследования и методология работы» приведены составы используемого в данной работе сырья для варки фритт, общепринятого в технологии эмалирования. Покрытия наносили на серый чугун и сталь марки Ст3, предварительно обработанную различными способами.

Эмаль, наносимая на чугун, должна иметь более высокую растекаемость и более высокий коэффициент термического расширения, по сравнению с эмалью для стали. По данным оптического эмиссионного спектрального анализа (спектрометр РМІ-MasterSort) в состав исследуемых образцов чугуна входит углерод, кремний, марганец и хром, присутствуют примеси никеля, меди, ванадия, титана и ниобия, содержание которых не превышает сотых долей (таблица 1). На электронных снимках чугуна видно присутствие пластинчатого и мелко-завихренного графита (рисунок 1).

Таблица 1 - Элементный состав чугуна

Содержание элементов, масс. %									
Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Ti	Nb
92,13	2,9	3,89	0,79	0,15	0,01	0,04	0,05	0,02	0,02

Рисунок 1 – Электронные микроснимки образцов чугуна (темное поле – включения графита): а) $\times 500$; б) $\times 1000$

В качестве модификатора для придания антибактериальных свойств покрытию использовали оксид цинка, полученный электродуговым методом (ИФПМ РАН СО г. Томск). Средний размер частиц оксида цинка составляет 50 нм, что подтверждается данными лазерной дифракции (рисунок 2), проведенной на дифракционном анализаторе SALD-7101 фирмы Shimadzu. По данным оптического эмиссионного спектрального анализа (растровый электронный микроскоп JEOLJSM – 7500FA) видна коротко столбчатая форма частиц ZnO (рисунок 3).

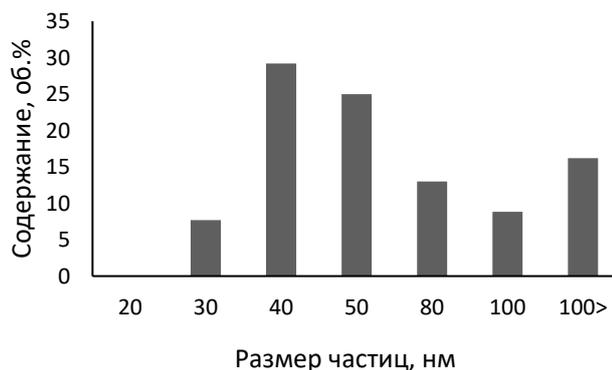
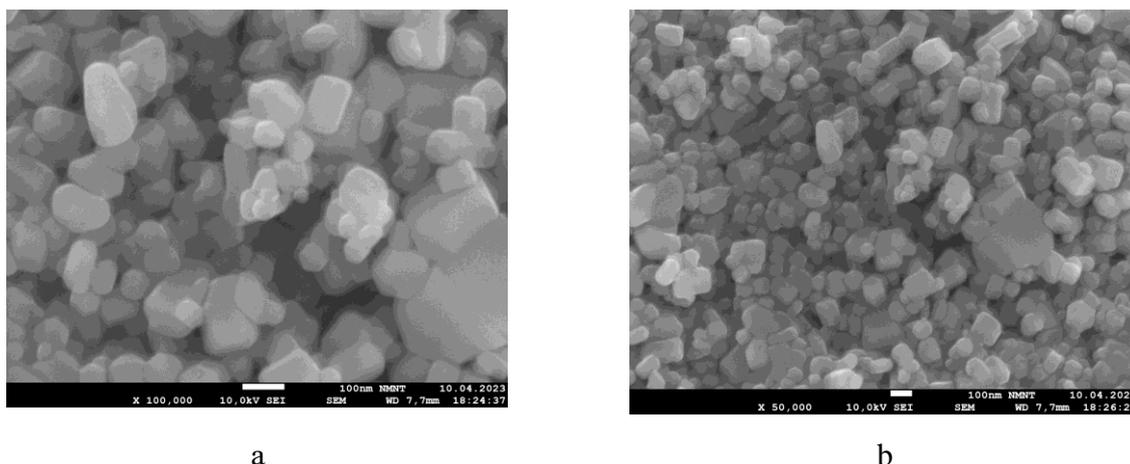


Рисунок 2 – Распределение частиц по размерам оксида цинка по результатам лазерной дифракции



а

б

Рисунок 3 – Электронные микроснимки образцов нанопорошка оксида цинка:
а) $\times 10^5$; б) $\times 50^3$

Исследования выполнены с использованием комплекса методов, включая рентгенофазовый, дифференциально-термический, дилатометрический, электронно-микроскопический анализы, плавкостные характеристики расплавов эмалей, стандартные методы определения физико-химических свойств эмалей.

Третья глава «Разработка состава и технологии белой химически стойкой боросиликатной эмали для чугунной подложки» посвящена разработке состава фритты системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ для чугуна, которая, наряду с высокими значениями растекаемости (не менее 60 ± 10 мм) и КТР ($110 \pm 10 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$), обладает химической устойчивостью не ниже класса А+ и белизной не менее 80 % коэффициента диффузного отражения. Стандартные белые боросиликатные эмали (ГОСТ 24405-80 «Эмали силикатные (фритты)») отвечают заданным требованиям, за исключением показателя растекаемости (до 45 мм).

Анализ свойств экспериментальных составов фритт, полученных с различным видом и количеством щелочных оксидов, введением различных фторсодержащих компонентов, позволил определить базовый состав эмали. Учитывая, что SiO_2 и B_2O_3 оказывают максимальное влияние на растекаемость, рассмотрены составы с их различным соотношением (таблица 2).

Таблица 2 – Химический состав экспериментальных эмалей

$(\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3) \cdot 10$	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	B_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	MgO	P_2O_5	F (сверх 100 %)
20,5	39	19	17	14	4	3	2	2	3.5
26,3	42	16	17	14	4	3	2	2	3.5
28,7	43	15	17	14	4	3	2	2	3.5
31,4	44	14	17	14	4	3	2	2	3.5
34,6	45	13	17	14	4	3	2	2	3.5

Результаты экспериментов показали, что фритты всех составов имеют растекаемость менее 50 мм, сначала значение увеличивается с ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$, а затем уменьшается (рисунок 4, а). При соотношении оксидов $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ от 29 химическая стойкость покрытия увеличивается до класса АА (рисунок 4, б).

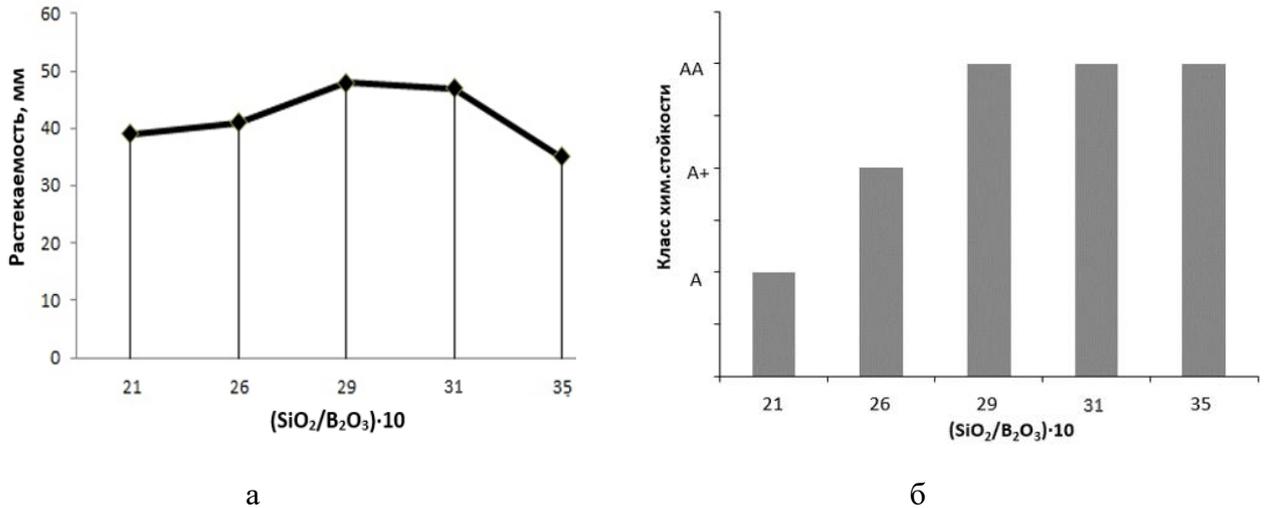


Рисунок 4 – Зависимость растекаемости и химической стойкости эмали от соотношения $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$

В качестве компонента, повышающего растекаемость и химическую стойкость покрытия, в состав фритты введен ZnO микронного размера в количестве от 3 до 5 мас. %, сумма щелочных оксидов осталась постоянной (18 %), но изменилось их соотношение (таблица 3). Установлено, что при замене одного процента B_2O_3 , TiO_2 и Al_2O_3 в составе покровной эмали на 3 % ZnO растекаемость фритты увеличивается с 47 до 50 мм, химическая стойкость снижается с класса АА до класса А+. Дальнейший рост количества ZnO до 5 % увеличивает растекаемость фритты до 56 мм и снижает класс стойкости до А.

Таблица 3 – Химический состав фритты с оксидом цинка

Обозначение фритты	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	ZnO
Ф-Zn.0	43	15	2	17	3	2	12	6	0
Ф-Zn.3	43	14	2	16	2	2	12	6	3
Ф-Zn.4	43	13	2	16	2	2	12	6	4
Ф-Zn.5	43	12	2	16	2	2	12	6	5

По результатам экспериментальных данных разработан состав покровной эмали, содержащей в мас. %: SiO_2 – 43; B_2O_3 – 12; P_2O_5 – 4; TiO_2 – 15; Al_2O_3 – 2; MgO – 2; Na_2O – 12; K_2O – 6; ZnO – 4% , F – 4 сверх 100 % обеспечивающий растекаемость фритты 53 мм, химическую стойкость покрытия класса А+, коэффициент термического расширения $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что соответствует

требованиям ГОСТ Р 52569 – 2006 для эмалирования чугунных изделий. При этом эмаль не обладает достаточной белизной, значение коэффициента диффузного отражения – 78 %. Для повышения белизны выбранного состава предложена предварительная термообработка фритты (термоактивация), которая способствует образованию дополнительных зародышеобразователей и более полному протеканию процесса кристаллизации при обжиге эмали.

По данным дифференциально-термического анализа установлено, что предварительная термоактивация фритты при температуре 500 °С в течение 30 мин увеличивает коэффициент диффузного отражения белой эмали до 83 %, снижает температуру кристаллизации с 614 °С до 581 °С (рисунок 5). По данным рентгенофазового анализа состав готовой эмали содержит оксид титана в форме анатаза (рисунок 6).

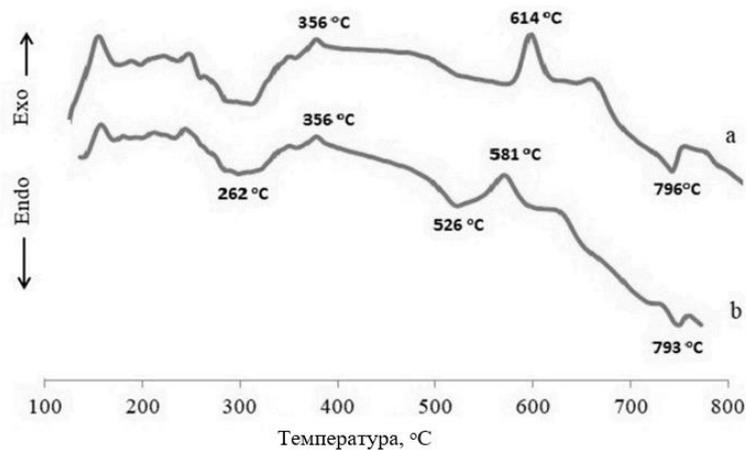


Рисунок 5 – Термограммы фритт: а – без термоактивации, б – с термоактивацией

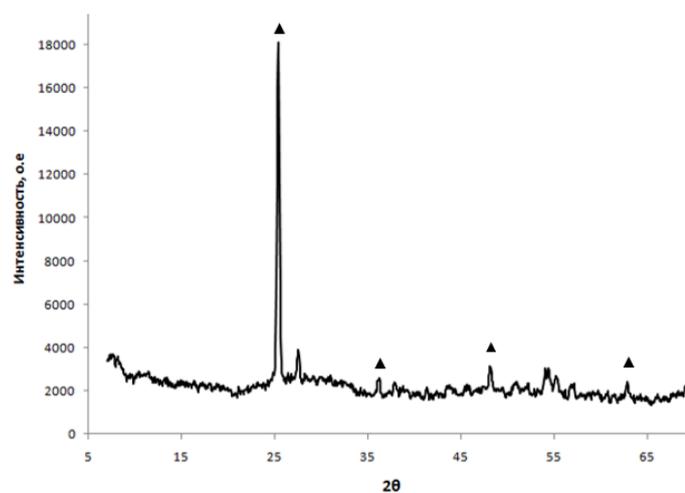


Рисунок 6 – Рентгеновская дифрактограмма порошка эмали с ZnO 4%, полученной с термоактивацией фритты: ▲ – TiO₂(анатаз)

По данным электронной микроскопии установлены отличия в структуре эмалевого покрытия с термоактивацией и без нее. Вскрытое после травления плавиковой кислотой покрытие, полученное из термоактивированной фритты, имеет четко выраженные равномерно распределенные границы раздела между протравленными участками и кристаллической фазой, что обуславливает образование более равномерной кристаллической структуры покрытия (рисунок 7).

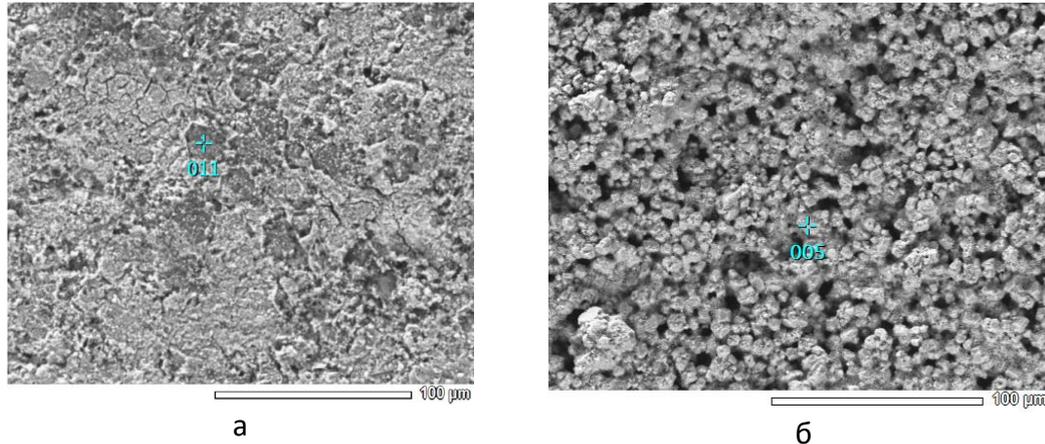


Рисунок 7 – Электронные микроснимки эмали после травления, полученной из фритты: а – без термоактивации; б – с термоактивацией

Четвертая глава «Индукционная варка фритты для получения окрашенной боросиликатной эмали для стальной подложки» посвящена технологии получения химически устойчивой к кислотам и щелочам фритты методом индукционного нагрева.

Разработанный состав фритты для эмалирования стальных труб содержит SiO_2 – 51,7 %; Al_2O_3 – 2,6%; B_2O_3 – 10,8%; Na_2O – 12,1%; K_2O – 2,6%; ZnO – 5%; CaO – 3,8%; MgO – 0,6%; TiO_2 – 4,7%; MnO_2 – 2,6%; NiO – 1,1%; CuO – 0,8%; CoO – 0,8%, имеет повышенную, по сравнению со стандартной фриттой (марка ЭСП-200) кислотостойкость и щелочестойкость, что подтверждается снижением потерь массы после воздействия 20%-ного раствора соляной кислоты в течение 2 ч в четыре раза и после воздействия 4%-ного раствора гидроксида натрия в течение 2 ч в восемь раз. Фритта разработанного состава, содержащая 5 % ZnO , рекомендована для эмалирования стальных трубопроводов, так как отвечает требованиям фритт, предназначенным для получения покрытий стальных труб (ГОСТ Р 52569–2006), имеет следующие характеристики: растекаемость 45 мм, ТКЛР $112 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, сцепление эмали со стальной подложкой 4 балла.

Получение фритты в лабораторных печах электрического и индукционного нагрева проводили согласно разработанной технологической схеме (рисунок 8).

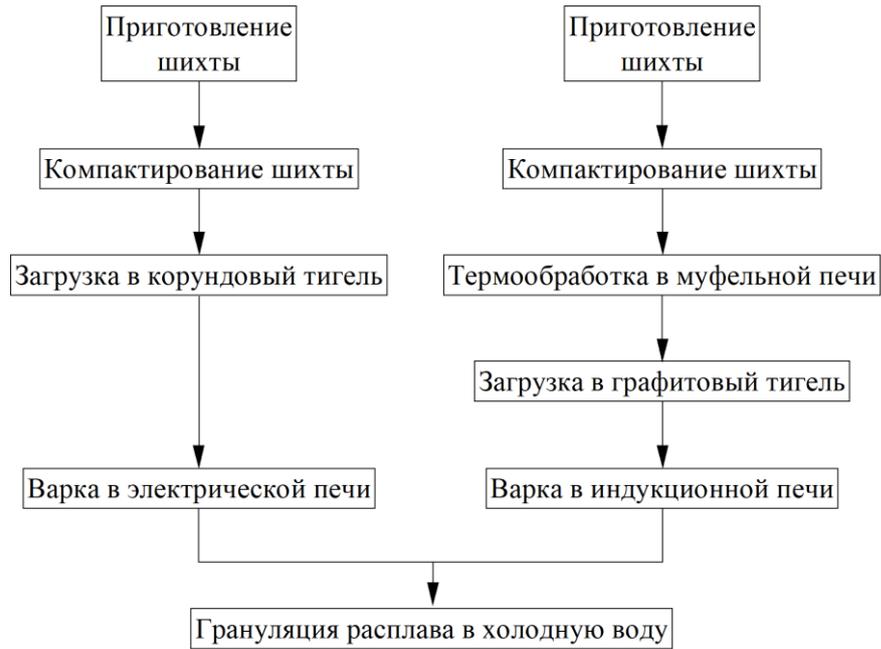


Рисунок 8 – Технологическая схема получения фритт в лабораторных печах электрического и индукционного нагрева

В случае использования индукционной варки фритты, во избежание обильного выделения газов, необходима предварительная термообработка прессовок шихты, что обусловлено высокоскоростным нагревом в печах такого типа. Прессовки шихты термообработывали при различных температурных режимах, установлена наиболее оптимальная температура 800 °С в течение 3 часов (рисунок 9), что обусловлено достаточно полным протеканием процесса силикатообразования.

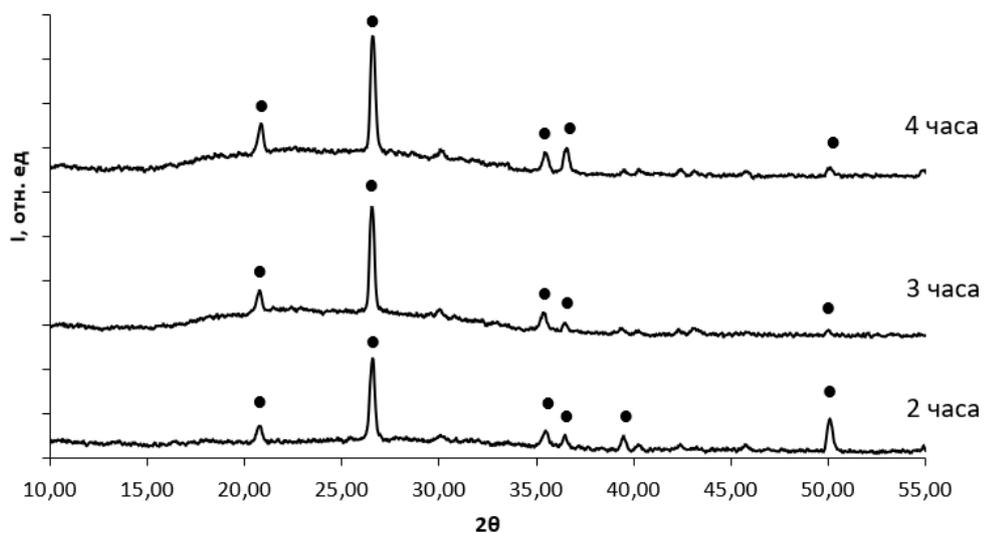


Рисунок 9 – Рентгеновская дифрактограмма термообработанного гранулята с выдержкой 2; 3; 4 часа при температуре 800 °С: ● – SiO_2

Результаты рентгенофазового анализа фритт, полученных путем варки в индукционной и электрической печах, показали, что обе фритты проварились и полностью перешли в аморфное состояние (рисунок 10).

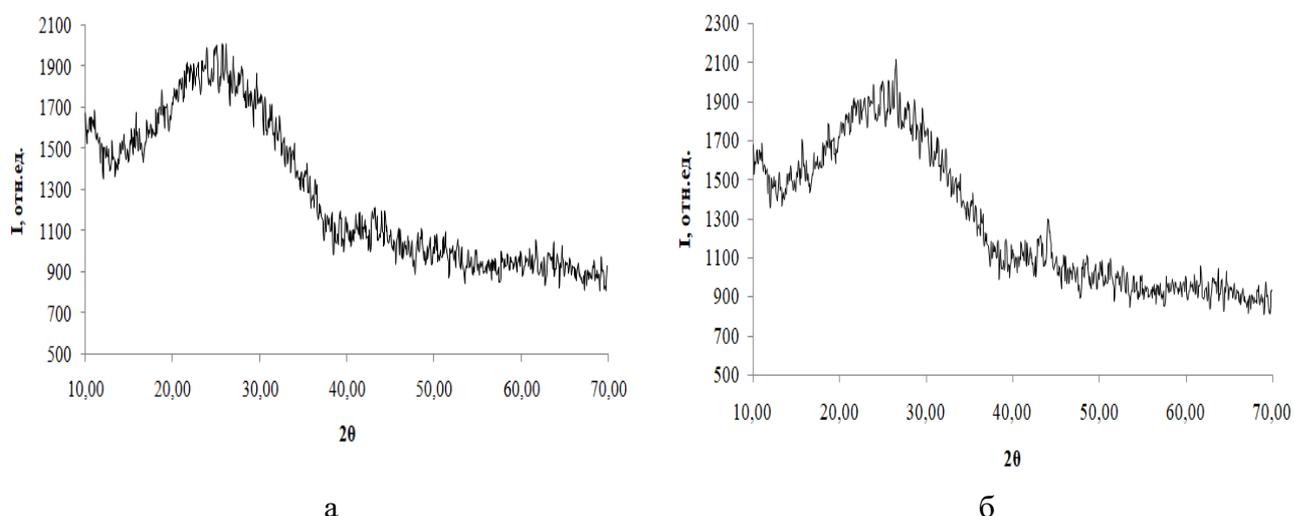


Рисунок 10 – Рентгеновская дифрактограмма фритты, полученной в печи:
а – электрического нагрева, б – индукционного нагрева

Результаты определения физико-химических свойств фритты, сваренной в индукционной печи, а также свойства эмали, полученной на ее основе, приведены в таблице 4. Установлено, что данная фритта полностью соответствует требованиям по растекаемости 45 мм и коэффициенту термического расширения $120 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Эмаль имеет повышенную стойкостью к кислотам и щелочам, что отвечает требованиям ГОСТ 24405–80 и указывает на возможность ее применения для эмалирования стальных труб.

Таблица 4 – Свойства фритт и эмалей, полученных разными способами

Свойство фритты и эмали	Значение свойств фритты, полученной		Стандартные требования ГОСТ 24405–80
	индукционным нагревом	электрическим нагревом	
Растекаемость, мм	45±1	46±1	не менее 43
ТКЛР, $^\circ\text{C}^{-1}$	120	116	$85-105 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Химическая стойкость к HCL	3,4±0,5	3,2±0,5	< 3,75 г/м ²
Химическая стойкость к NaOH	2,0±0,5	2,2±0,5	< 2,5 г/м ²
Блеск, %	78±1	79±1	–

Пятая глава «Разработка технологии боросиликатной эмали с антибактериальными свойствами для стальной подложки» посвящена разработке антибактериального состава эмали и исследованию влияния наноразмерного оксида цинка по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям на свойства эмали системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$.

Технологическая схема получения фритты и нанесения эмали на стальную подложку представлена на рисунке 10. Отличительной особенностью данного технологического процесса является то, что наноразмерный оксид цинка вводили в покровный шликер. Для равномерного распределения частиц ZnO в шликере обработку суспензии проводили в течение 10, 20, 30 и 40 мин. Эксперимент показал, что оптимальной продолжительностью ультразвуковой обработки является 30 мин.

Определение антибактериальных свойств проводили в соответствии со стандартом ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов». Для исследований выбраны грамотрицательные бактерии *E. coli* – штамм ATCC 8739 (кишечная палочка) и грамположительные бактерии *St. aureus* – штамм ATCC 6538P (золотистый стафилококк).



Рисунок 10 – Технологическая схема получения антибактериальной эмали

Перед тестированием эмалированные образцы обрабатывали 70% этанолом. Для воздушной контаминации исследуемые образцы помещали в нестерильную комнату на один час. Для каждого образца исследование повторяли три раза. Для контроля воздушной среды рядом с образцами помещали открытую чашку Петри со стерильной агаризированной средой LB. По истечении одного часа делали отпечатки образцами эмали на стерильной среде LB в чашках Петри, которые инкубировали в течение 48 ч. в термостате при 37°C с последующим подсчетом КОЕ.

Результаты исследования антибактериальной активности поверхности эмалированных образцов на воздухе, полученных с добавлением оксида цинка и без него, методом отпечатка приведены в таблица 5. Установлено, что максимальное количество колониеобразующих единиц наблюдается на поверхности образца, не содержащего ZnO, а минимальное – для образца с ZnO в количестве 0,5 %. Количество КОЕ в последнем образце снижается в среднем 4,5 раза. При этом количество колониеобразующих единиц на поверхности образца зависит от содержания оксида цинка в эмали непрямолинейно. С увеличением содержания ZnO с 0,25 % до 0,5 % КОЕ снижается примерно в три раза. При дальнейшем росте ZnO с 0,5 % до 1 % количество КОЕ увеличивается до среднего значения 3,3.

Таблица 5 – Количество КОЕ, инкубированных с поверхности эмали

№	Количество КОЕ (шт.), определенное методом								Количество КОЕ на чашке Петри
	отпечатка				смыва				
	содержание в эмали ZnO, %				содержание в эмали ZnO, %				
	0	0,25	0,5	1,0	0	0,25	0,5	1,0	
1	8	7	0	4	9	4	5	6	11
2	5	3	2	3	7	3	3	5	12
3	10	5	5	3	8	5	3	7	15
ср.	7,7	5,0	1,7	3,3	8,0	4,0	3,7	6,0	12,7

Тестирование эмалированных образцов на антибактериальный эффект по отношению к культурам клеток *E. coli* и *St. aureus* проводили путем инокуляции раствора 0,4 мл с концентрацией $0,6 \cdot 10^9$ кл/мл на поверхность образца размером 50×50 мм. Далее образцы накрывали полимерной пленкой и инкубировали в закрытой чашке Петри 24 ч при температуре 35°C.

Результаты исследования антибактериальных свойств эмали по отношению к грамотрицательным в виде кишечной палочки (*E. coli*) и к грамположительным в виде стафилококка (*St. aureus*) бактериям приведены в таблице 6. По отношению к грамотрицательным бактериям наблюдается снижение колониеобразующих

единиц (КОЕ) после инокуляции через 24 ч. По сравнению с образцом эмали без оксида цинка количество КОЕ в три раза ниже (образец с 0,5 % ZnO). С увеличением в эмали количества ZnO с 0,25% до 0,5% количество колониеобразующих единиц уменьшается, а при дальнейшем росте ZnO до 1% незначительно увеличивается.

По отношению к стафилококку количество КОЕ после инокуляции через 24 часа снижается в среднем в четыре раза для образца эмали с 0,5 % ZnO в сравнении с эмалью без ZnO. Так же, как и в случае с бактериями *E. coli* наблюдается снижение КОЕ с ростом оксида цинка до 0,5 % и увеличение бактерий стафилококка при содержании в эмали 1 % ZnO. Данный эффект можно объяснить влиянием качества поверхности на его антибактериальную активность. В случае введения в шликер одного процента наноразмерного оксида цинка, поверхность эмали несколько теряет блеск и приобретает незначительную пористость, что связано с коагуляцией наночастиц при нанесении на стальную подложку и ее обжиге. Пористая структура эмали способствует культивированию бактерий.

Таблица 6 – Количество колониеобразующих единиц *E. Coli* и *St. Aureus* на питательной среде после смыва с эмали

№	Количество КОЕ после инокуляции через 24 ч.							
	<i>E. coli</i> (шт.)				<i>St. aureus</i> (шт.)			
	Содержание в эмали ZnO, %				Содержание в эмали ZnO, %			
	0	0,25	0,5	1,0	0	0,25	0,5	1,0
1	8	5	3	3	7	4	3	5
2	12	6	4	8	13	8	2	6
3	9	5	3	5	6	3	2	7
ср.	10,0	5,0	3,3	5,3	8,7	5,0	2,3	6,0

На гистограмме представлены результаты подсчета количества КОЕ на квадратном сантиметре контрольного образца и образца, содержащего 0,5% ZnO, через сутки после инокуляции (рисунок 11, а). Значения показателя антибактериальной активности, рассчитанные для образцов, подтверждают эффективность эмали, модифицированной оксидом цинка (рисунок 11, б). Антибактериальная активность эмали в среднем в пять раз выше к бактериям *E. coli* и в шесть раз к бактериям *St. aureus*.

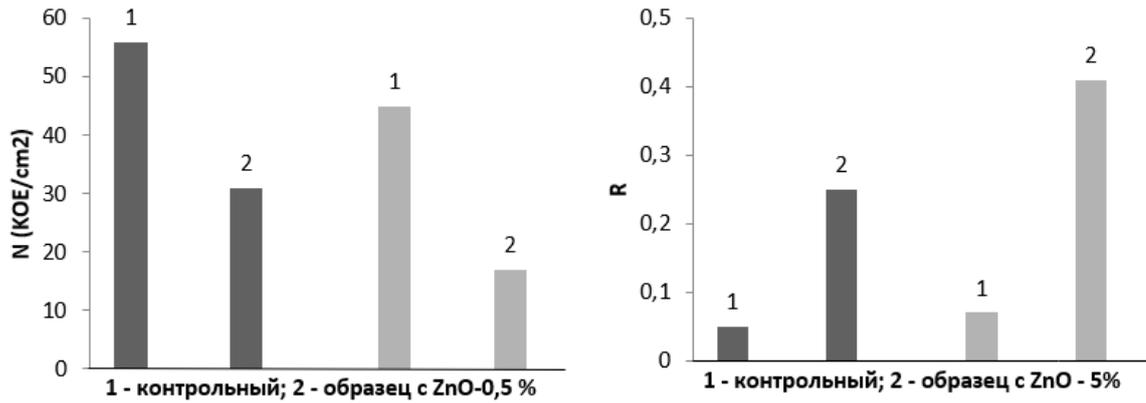


Рисунок 11 – Гистограмма количества КОЕ на квадратном сантиметре (N) и показателя антибактериальной активности (R) для образцов с ZnO, масс %: а – 0; б – 0,5
 ■... – бактерии *E. Coli*; ■ – бактерии *St. aureus*

В заключении приведены основные выводы по диссертации.

1. Разработанный состав фритты для получения эмалевого покрытия на черных металлах (чугун) включает оксиды, в следующем количестве, в мас. %: SiO₂ – 43; B₂O₃ – 12; P₂O₅ – 4; TiO₂ – 15; Al₂O₃ – 2; MgO – 2; Na₂O – 12; K₂O – 6; ZnO – 4, F – 4 сверх 100 %. Данный состав фритты обеспечивает получение эмали с заданным комплексом свойств: класс химической стойкости А+, коэффициент термического расширения $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент диффузного отражения – 83 %, растекаемость фритты – 53 мм.

2. При замене одного процента B₂O₃, TiO₂ и Al₂O₃ в составе покровной эмали, содержащей в мас. %: SiO₂ – 43; B₂O₃ – 15; P₂O₅ – 2; TiO₂ – 17; Al₂O₃ – 3; MgO – 2; Na₂O – 12; K₂O – 6, на 3 % ZnO растекаемость фритты увеличивается с 47 до 50 мм, химическая стойкость снижается с класса АА до класса А+. Дальнейший рост количества ZnO до 5 % увеличивает растекаемость фритты до 56 мм и снижает класс стойкости до А.

3. Предварительная термическая активация фритты с оксидом цинка до 4 мас. % при температуре 500 °С (30 мин) увеличивает коэффициент диффузного отражения белой эмали до 83 %, снижает температуру кристаллизации эмали с 614 °С до 581°С по данным дифференциально-термического анализа, что обеспечивает более полную кристаллизацию эмалевого покрытия для чугуна.

4. Разработанный состав фритты содержит SiO₂ – 51,7 %; Al₂O₃ – 2,6%; B₂O₃ – 10,8%; Na₂O – 12,1%; K₂O – 2,6%; ZnO – 5%; CaO – 3,8%; MgO – 0,6%; TiO₂ – 4,7%; MnO₂ – 2,6%; NiO – 1,1%; CuO- 0,8%; CoO – 0,8%, имеет повышенную кислотостойкость и щелочестойкость, отвечает требованиям фритт, предназначенным для получения покрытий стальных труб (ГОСТ Р 52569–2006):

растекаемость 45 мм, ТКЛР $112 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$, сцепление эмали со стальной подложкой 4 балла.

5. Эффективность тигельной варки фритты в лабораторной печи индукционного нагрева в четыре раза выше по сравнению с тигельной варкой в лабораторной печи электрического нагрева, что обусловлено сокращением продолжительности процесса варки в два раза и снижением потребления энергии в четыре раза. Фритта, полученная способом индукционного нагрева, отвечает стандартным требованиям по растекаемости, коэффициенту термического расширения и химической стойкости, что указывает на возможность ее применения для эмалирования стальных труб.

6. Установлено, что введение в состав покровной фритты исследуемого состава эмали наноразмерных частиц ZnO в количестве 0,5 % увеличивает значение показателя антибактериальной активности образца эмали по отношению к кишечной палочке (*E. coli*) до 0,25, по отношению к золотистому стафилококку (*St. aureus*) до 0,41, что в среднем выше в пять раз для *E. coli* и в шесть раз для *St. aureus* по сравнению с образцом без ZnO.

7. Количество колониеобразующих единиц в питательной среде с бактериями, инкубированными методом смыва с поверхности образца, содержащего 0,5 % наноразмерного ZnO, после инокуляции через 24 ч. уменьшается в среднем в три раза по отношению к *E. coli* и в четыре раза по отношению к *St. aureus* по сравнению с контрольным образцом.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, включая Scopus и WoS:

1. Kazmina O., Borovoy V., Semenova V. Write vitreous enamel for ferrous metals with preliminary thermal activation of frit. // *Ceramics International*. – 2021. – Т 47. - № 20. – P. 28471 – 28478.

2. Боровой В.Ю., Чубик М. В., Казьмина О. В. Антибактериальные свойства боросиликатной эмали с наноразмерными частицами оксида цинка // *Стекло и керамика*. – 2023. – Т. 96. – № 3. – С. 39 – 47.

3. Боровой В. Ю., Казьмина О. В., Шеховцов В. В. Синтез фритты для получения эмалевого покрытия стальных труб методом индукционного нагрева // *Стекло и керамика*. – 2023. – Т. 96. – № 7. – С. 35 – 42.

Публикации в других источниках РИНЦ.

1. Боровой В.Ю., Казьмина О.В. Титановая боросиликатная эмаль с заданными характеристиками // *Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения*. Материалы Международной научно-технической конференции. г.

Минск, 03 декабря 2020 г. – Изд-во.: «БГТУ», 2020. – С. 75 – 79.

2. **Боровой В.Ю.** Силикатное покрытие повышенной химической стойкости для черных металлов // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 21–24 сентября 2020 г. – Томск: Изд-во «ТПУ», 2020. – С. 45 – 46.

3. **Боровой В.Ю.**, Казьмина О.В. Химически стойкое покрытие на основе эмали системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ // Современные технологии, экономика и образование. Сборник материалов II Всероссийской научно-методической конференции, г. Томск, 2-4 сентября 2020 г.: НИТПУ. – Томск: Изд-во «ТПУ», 2020. – С. 104 – 106.

4. Вьонг М.Х., Боровой В.Ю. Белое стеклокристаллическое покрытие для чугуна // Химия и химическая технология в XXI ВЕКЕ. Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, г. Томск, 21–24 сентября 2020 г. – Томск: Изд-во «ТПУ», 2020. – С. 62 – 63.

5. **Боровой В.Ю.**, Казьмина О.В. Боросиликатная эмаль с высокими показателями химической стойкости покрытия и растекаемости фритты // Химия и химические технологии в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2-х томах. г. Томск, 17–20 мая 2021 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2021. – С. 38 – 39.

6. **Боровой В.Ю.** Термоактивация как способ повышения белизны силикатной эмали // Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Редколлегия: М.Е. Лустенков (гл. ред.) [и др.], г. Могилев, 28–29 октября 2021 г. – Изд-во.: «МежБРУ», 2021. – С. 81.

7. **Боровой В.Ю.**, Казьмина О.В. Интенсификация стадии стеклообразования в процессе получения боросиликатной фритты способом индукционного нагрева» // Сборник тезисов научной школы – конференции с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства», г. С-Петербург, 2022 г, 03–07 октября 2022 г. – Изд-во: «ООО Издательство ЛЕМА», 2022. – С. 119 – 120.

8. **Боровой В.Ю.**, Казьмина О.В. «Разработка состава бактерицидной силикатной эмали» материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П.

Кулёва и Н. М. Кижнера, в 2 том, г. Томск, 16–19 мая 2022 г. – Изд-во.: «ТПУ», 2022. – С. 187 – 188.

9. **Боровой В.Ю.** Рациональное использование сырьевых материалов для получения силикатной эмали с заданными свойствами // Сборник научных трудов IX Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее», г. Томск, 09–11 ноября 2021 г. – Изд-во: «ТПУ», 2021. – С. 39 – 42.

10. Шаркевич К.А., **Боровой В.Ю.** Разработка состава бактерицидной силикатной эмали // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах, г. Томск, 16–19 мая 2022 г. – Изд-во: «ТПУ», 2022. – С. 187 – 188.

11. **Боровой В.Ю.,** Скирдин К.В. Разработка состава и технологии получения теплоизоляционных пористых материалов на основе микрокремнезема // Актуальные проблемы науки и техники. Материалы II Международной научно-технической конференции, посвященной 70-летию ИМИ - ИжГТУ и 60-летию СПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова», г. Ижевск, 19–21 мая 2022 г. – Изд-во: «ИГТУ», 2022. – С. 246 – 250.

12. **Боровой В.Ю.,** Скирдин К.В., Казьмина О.В. Получение пористого стеклокомпозита на основе микрокремнезема и маршалита // В сборнике: Производственные системы будущего: опыт внедрения Lean и экологических решений. Материалы международной научно-практической конференции. Под редакцией Т.В. Галаниной, М.И. Баумгартэна. г. Кемерово, 13–14 апреля 2022 г. – Изд-во: «КГТУ имени Т.Ф. Горбачева», 2022. – С. 501 – 505.

13. Верченко Д.Ю., **Боровой В.Ю.** Бактерицидные свойства эмалевых боросиликатных покрытий // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Том 1, г. Томск, 15–19 мая 2023 г. – Изд-во: «ТПУ», 2023. – С. 78 – 79.