

## ANTIBACTERIAL CERIUM-CONTAINING GLAZES FOR CERAMIC TILES

Ivan LEVITSKIY<sup>1</sup> (levitskii@belstu.by)

Mastura ARIPOVA<sup>2</sup> (aripova1957@yandex.ru)

Mihail DYADENKO<sup>1</sup> (dyadenko@belstu.by)

Dar'ya KUCHEROVA<sup>1</sup> (dtoo347@mail.ru)

Artem GOLUB<sup>1</sup> (artygolub3@gmail.com)

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan

The results of research on the production of semi-fritted cerium-containing glazes used for ceramic tiles are presented.

A multicomponent raw material mixture based on dolomite, cerium dioxide  $CeO_2$ , aluminosilicate multicalcium frit and permanent components including feldspar, alumina and clay components (kaolin and refractory clay) is used to produce glazes.

The characteristics of the obtained coatings were studied: appearance, technological and physico-chemical properties, including antibacterial properties in relation to the strains of *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. The influence of temperature parameters on the formation of glaze coatings, as well as their structure and phase composition, has been studied. The effect of grinding of the mixture on the physico-chemical characteristics of glazes has been studied.

**Keywords:** semi-fritted glaze, antibacterial properties, gloss, whiteness, heat resistance, chemical resistance, wear resistance, phase composition, structure

## АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ

Иван ЛЕВИЦКИЙ<sup>1</sup> (levitskii@belstu.by)

Мастура АРИПОВА<sup>2</sup> (aripova1957@yandex.ru)

Михаил ДЯДЕНКО<sup>1</sup> (dyadenko@belstu.by)

Дарья КУЧЕРОВА<sup>1</sup> (dtoo347@mail.ru),

Артём ГОЛУБ<sup>1</sup> (artygolub3@gmail.com)

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Приведены результаты исследований по получению полуфриттованных церийсодержащих глазурей, применяемых для керамической плитки.

Для получения глазурей использована многокомпонентная сырьевая смесь на основе доломита, диоксида церия  $CeO_2$ , алюмоборосиликатный многокальциевой фритты и постоянных составляющих, включающих полевой шпат, глинозем и глинистые компоненты – каолин и огнеупорную глину.

Изучены характеристики полученных покрытий: внешний вид, технологические и физико-химические свойства, включая антибактериальные по отношению к штаммам *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Исследовано влияние температурных режимов на процессы формирования глазурных покрытий, а также их структура и фазовый состав. Установлено влияние тонины помола  $CeO_2$  на физико-химические характеристики глазурей.

**Ключевые слова:** полуфриттованная глазурь, антибактериальные свойства, блеск, белизна, термостойкость, химическая стойкость, износостойкость, фазовый состав, структура

## KERAMIK PLITKALAR UCHUN SERIY SAQLOVCHI ANTIBAKTERIYAL SIR QOPLAMALAR

Ivan LEVITSKIY<sup>1</sup> (levitskii@belstu.by)

Mastura ARIPOVA<sup>2</sup> (aripova1957@yandex.ru)

Mixail DYADENKO<sup>1</sup> (dyadenko@belstu.by)

Daria KUCHEROVA<sup>1</sup> (dtoo347@mail.ru),

Artem GOLUB<sup>1</sup> (artygolub3@gmail.com)

<sup>1</sup>Belarus davlat texnologiya universiteti, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Keramik plitkalar uchun ishlatiladigan seriy saqlovchi yarim fritta sirlarni ishlab chiqarish bo'yicha tadqiqotlar natijalari keltirilgan.

Bunday sirlarni olish uchun dolomit, seriy dioksidi  $CeO_2$ , aluminoborosilikat ko'pkalsiyli fritta va doimiy komponentlar, jumladan dala shpati, glinozyom va tuproqli komponentlari - kaolin va o'tga chidamli gil asosidagi ko'p komponentli xom ashyo aralashmasi ishlatilgan.

Olingan qoplamalarning quyidagi xarakteristiklari o'rganildi: tashqi ko'rinishi, texnologik va fizik-kimyoviy xususiyatlari, shu jumladan *Escherichia coli* ATCC 8739 va *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 shlammlariga nisbatan antibakterial xossalari. Harorat rejimlarining sir qoplamalar hosil bo'lish jarayonlariga ta'siri, shuningdek, tuzilishi va fazaviy tarkibi o'rganildi.  $CeO_2$  ning maydalik darajasini sirlarning fizik-kimyoviy xususiyatlariga ta'siri aniqlangan.

**Kalit so'zlar:** yarimfrittali sir, antibakterial xossalari, yaltiroqlik, oqlik, termik bardoshlilik, kimyoviy bardoshlilik, edilishga bardoshlilik, fazaviy tarkib, struktura

DOI: 10.34920/ece202341

### Введение

Актуальной задачей современного материаловедения является создание материалов, обеспечивающих антибактериальное действие. Это обусловлено широким распространением микроорганизмов и ростом их количества в различных средах, причиняя не только материальный урон, но, самое важное, вред здоровью

людей. В связи с этим поиск новых антибактериальных агентов является поэтому актуальной задачей.

В целях повышения антибактериальной активности керамических материалов используются преимущественно глазурные покрытия, включающие широкий спектр биоцидных добавок.

Обзор научной литературы и патентных источников позволил установить, что в качестве антибактериальных добавок используются преимущественно соединения серебра, которые в наибольшей степени обеспечивают антибактериальную защиту [1-4].

Известны также составы глазурных покрытий, в которых наряду с серебросодержащими составляющими, присутствуют оксиды цинка [5-9], титана [10-13], сурьмы [14]. Соединения серебра используются также в сочетании с оксидами CuO и ZnO [15], TiO<sub>2</sub> и ZnO [16], Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и ZnO [17]. Известно применение углекислого серебра совместно с оксидами висмута, меди, олова и цинка или бинарного сочетания компонентов из группы оксидов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> в количестве 2 и 4 % (здесь и далее по тексту указано массовое содержание) [18].

Достаточно широко применяются в составе глазурей в качестве антибактериальной добавки оксид цинка [19-24], сочетание оксидов цинка и меди [25]; цинка и титана [26, 27], цинка и MnO [28]; а также оксидов цинка, меди и ванадия [29]; одного из оксидов группы CoO, CuO, MnO<sub>2</sub> в сочетании с ZnO [30].

Известны составы глазурей, бактерицидность которых обеспечивают оксиды титана [31], титана и сурьмы [32], олова [33], а также ниобия в сочетании с анатазом [34].

Медь и ее соединения известны как действенные антибактериальные средства, обеспечивающие высокие показатели биоцидных свойств [35, 36].

Настоящие исследования посвящены получению полуфриттованных покрытий для керамических плиток, в качестве антибактериальной добавки в которых использовался диоксид церия.

По данным [37] диоксид церия является наиболее эффективным глушителем, особенно в случаях, когда стекла содержат Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO и ZrO<sub>2</sub>, что наблюдается для исследованных глазурных покрытий. CeO<sub>2</sub> характеризуется высоким показателем преломления, составляющим 2,14. Его твердость по минералогической шкале составляет 6. Температура плавления на воздухе находится в интервале 2600-2750 °С. Средний температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале 100-500 °С составляет  $86 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  [38].

Диоксид церия непревзойденный по эффективности компонент радиационно-устойчивых стекол, отличающийся очень высоким защитным действием [39], он обладает люминесцентными свойствами. Диоксид церия обеспечивает антибактериальные и антигрибковые свойства [40, 41].

CeO<sub>2</sub> нашел применение в качестве глушителя с целью получения белых фриттованных глазурей для майоликовых изделий и фаянса, а также керамических плиток [42], обжигаемых при температуре 1000-1100 °С при содержании данного оксида от 2 до 9 %.

Известно сочетание CeO<sub>2</sub> в количестве 2-10% и ZnO – 5-10% [43] с целью получения бактерицидных керамических эмалей.

Разработаны составы антибактериальных глазурных покрытий, содержащие CeO<sub>2</sub> в сочетании с оксидами лантана, циркония, сурьмы и титана [44], а также с оксидами цинка и лантана, которые вводят в состав базовой глазури [45].

В работе [46] для получения антибактериального покрытия применены диоксид титана, нитраты цинка и церия в сочетании с другими составляющими, а в работе [47] исследовано влияние CeO<sub>2</sub> как стабилизатора решетчатого диоксида циркония в биоактивных глазурях.

Известно также применение CeO<sub>2</sub> в составе фритта для придания блеска керамической глазури с обеспечением переливчатости цвета на поверхности покрытия [48].

Исследовано влияние CeO<sub>2</sub> на эмалевые покрытия по стали [49], а также на микроструктуру высокотемпературного эмалевого покрытия и коэффициент его теплового расширения [50].

Известно воздействие CeO<sub>2</sub> на структуру и кристаллизационные свойства стекол системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с целью получения  $\alpha$ -кордиеритовой фазы [51], состав антибактериальной глазури для посуды, полученный с использованием оксидов ниобия, лутеция, церия, циркония, цинка, титана и других сырьевых материалов [52].

#### Методы исследования

В данной работе осуществлен синтез и исследование полуфриттованных глазурных покрытий для керамических плиток, обжигаемых при температуре 1200±5 °С. Для синтеза покрытий исследовалась система, включающая, %: стеклофритту 25,0-37,5; CeO<sub>2</sub> 5,0-15,0; доломит 10,0-15,0.

В качестве постоянных составляющих использовались полевой шпат, вводимый в количестве 27,5%, и при примерно одинаковом количественном соотношении кварцевый песок, глинозем и каолин мокрого обогащения.

Исследованная многокомпонентная система представлена на рисунке 1.

В составах шихт глазури применялась многокальциевая алюмоборосиликатная фритта производственного состава, используемая на ОАО «Керамин». Варка глазурной фритты, по-



Рисунок 1. Шихтовые составы исследованных глазурей.

лучаемой в оксидной системе Na<sub>2</sub>O – K<sub>2</sub>O – CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> производилась при температуре 1450±10 °С в газопламенной вращающейся печи с последующей грануляцией.

Электролитом глазурных суспензий служил триполифосфат натрия, вводимый в количестве 0,2% от массы сухих компонентов сверх 100% их содержания.

Приготовление глазурных суспензий осуществлялось мокрым помолом в лабораторной мельнице Spedy – 1 (Италия) в течение 40 мин при влажности 38±2%. Тонина помола определялась остатком на сите №0063 (10085 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,3-0,5% по массе.

Опытные глазурные суспензии плотностью 1810-1850 кг/м<sup>3</sup> наносили на поверхность высушенного керамогранита методом полива с подсушкой покрытия и последующим обжигом в роликовой промышленной печи FMS - 2950 в условиях ОАО «Керамин» при температуре (1200±5 °С) и продолжительности (58±2) мин.

Физико-химические свойства глазурей исследовались в соответствии с требованиями ГОСТ 27180 – 2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» [53] и по общепринятым методикам керамического производства.

Для определения блеска и белизны использовался блеско-белизномер фотоэлектрический ФБ – 2 (Россия) в сравнении с эталонами: для белизны – баритовой пластинки и черного увиолевого стекла – для блеска.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазурей в области 20-400 °С исследовался с помощью горизонтального электронного dilatометра DIL 402 PC (Netzsch, Германия) по ГОСТ 10978 – 1983 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расшире-

ния» [54] с погрешностью  $\pm 0,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Определение микротвердости проводилось на установке Wolpert Wilson (Германия) с погрешностью  $\pm 1$  МПа.

Термическая стойкость, химическая устойчивость, износостойкость, морозостойкость глазурей определялась по требованиям ГОСТ 27180 – 2019.

Исследование процессов формирования глазурных покрытий в температурном интервале 20-1200 °С проведено с помощью установки DSC 402 F3 (Netzsch, Германия) с точностью 0,1 °С.

Рентгенофазовый анализ глазурей проводился с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) при погрешности 0,5 град с последующей расшифровкой рентнограмм.

Исследование структуры поверхности глазурных покрытий выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM – 5610 LV (Япония).

Определение антибактериальной активности проведено в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск) в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение бактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Изучение гранулометрического состава глазурных суспензий производилось на лазерном дисперсионном анализаторе Analisette 22 (Германия) с точностью до 0,001 мкм.

ИК спектроскопия глазурей исследовалась с помощью ИК – Фурье спектрометра NEXUS™ E.S.P. (Thermo Nicolet, США) в области 300-1400 см<sup>-1</sup>.

#### Результаты и обсуждение

Полученные образцы покрытий, содержащие 5,0-7,5% CeO<sub>2</sub>, характеризовались недостаточным глушением и блестящей поверхностью. Значения белизны и блеска находились в интервале 63-71% и 57-65% соответственно. Повышение содержания CeO<sub>2</sub> от 10,0 до 15,0% обеспечивало формирование покрытий высокой белизны, составляющей 74-80%. Блеск глазурей при этом снижался до значений 50-53% при содержании 10,0% CeO<sub>2</sub> и до 35-37% – при его количестве 15,0%.

Оптимальными по качественным характеристикам являются составы, включающие 10,0% CeO<sub>2</sub>.

Как известно, одной из важнейших характеристик глазурных покрытий является ТКЛР, который должен быть согласован с его значением для керамической основы, составляющим  $75,8 \pm 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Для исследованных покрытий этот показатель находился в интер-

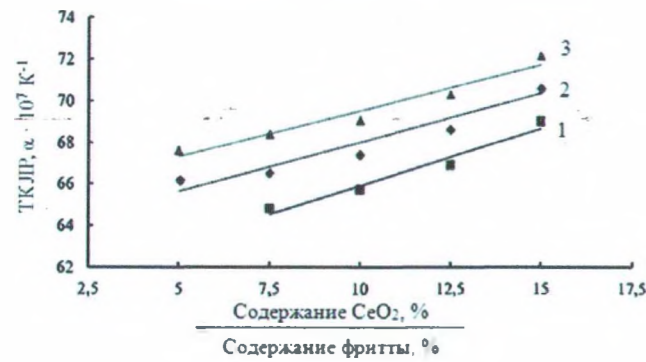


Рисунок 2. Зависимость ТКЛР глазурей от содержания  $\text{CeO}_2$ , введенного взамен фритты, при постоянном содержании доломита, %: 1 – 10,0; 2 – 12,5; 3 – 15,0.

вале  $(65,7-71,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Зависимость ТКЛР от содержания  $\text{CeO}_2$ , введенного взамен стеклофритты, приведена на рис. 2.

Из графической зависимости рисунке 2 следует, что для синтезированных покрытий повышение содержания  $\text{CeO}_2$ , введенного взамен фритты, приводит к некоторому росту значений ТКЛР, при этом термическое расширение фритты составляет  $(62,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Более существенное влияние на показатели ТКЛР оказывает содержание доломита, вследствие наличия в его составе оксидов щелочноземельных металлов, характеризующихся высоким значением термического расширения. Повышение значений ТКЛР покрытий наблюдается также с ростом содержания  $\text{SiO}_2$ , что свидетельствует об увеличении полимеризации структурной сетки глазурного покрытия.

Рост содержания  $\text{CeO}_2$  также повышает микротвердость покрытий при его введении вместо фритты, что иллюстрирует рисунок 3. Ее значения для исследованной области составов лежат в интервале 4400-5920 МПа и возрастают вследствие повышения степени

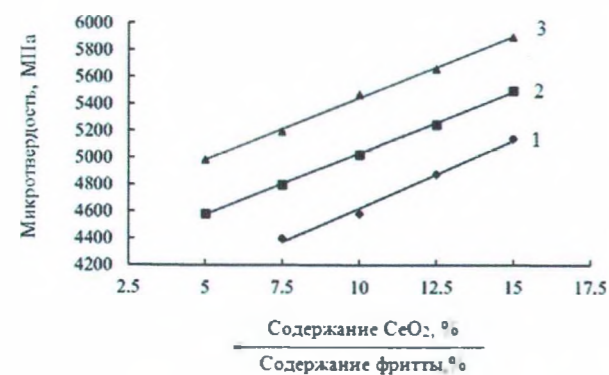


Рисунок 3. Зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания  $\text{CeO}_2$ , введенного взамен фритты, при постоянном содержании доломита, %: 1 – 10,0; 2 – 12,5; 3 – 15,0.

кристаллизации глазурей, чему также способствует рост содержания доломита в составе шихты.

Анализ химического состава глазурных покрытий показал, что значения микротвердости зависят от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в составе покрытий, увеличивая данный показатель вследствие роста доли более прочных связей  $\text{SiO} - \text{O}$  и  $\text{Al} - \text{O}$ .

Синтезированные глазури по термостойкости соответствует требованиям ГОСТ 13996. Износостойкость глазурей оптимального состава также соответствует классу 4, по химической устойчивости глазурные составы относятся к классу GA. Морозостойкость покрытий соответствует требованиям указанного ГОСТа, а глазурь для керамических плиток по устойчивости к образованию пятен соответствует классу А.

Согласно данным [55, 56], известно, что увеличение степени дисперсности антибактериальных добавок обеспечивает повышение антибактериальных свойств покрытий.

В связи с высокой твердостью диоксида церия проведено исследование различной продолжительности его предварительного мокрого помола перед введением в шихту глазурной суспензии в течение 20 и 40 мин. Соотношение материала и мелющих аллюбитовых тел составляло 1 : 1,5 при влажности суспензии  $(40 \pm 1)\%$ . Далее к полученной суспензии добавлялись остальные компоненты и совместный помол осуществляется в течение 40 мин, что обеспечивало требуемую степень помола.

Гранулометрический состав глазурных суспензий, содержащих исходный и молотый диоксид церия, приведен в таблице 1.

Приведенные в таблице 1 данные свидетельствуют о значительном повышении содержания фракции размером от 0,05 до 3,00 мкм с увеличением продолжительности помола. Менее значимо повышается процентное содержание частиц размером от менее 3,00 до 5,00 мкм. При этом отсутствуют частицы размером от менее 20,00 до 50,00 мкм, которые после помола не идентифицируются. Кроме того, снижается содержание частиц размерами от менее 5 до 50 мкм. Более тонкий помол глазурной суспензии вызывает склонности глазурных суспензий к загустеванию и формированию сборки покрытия.

Проведение предварительного помола  $\text{CeO}_2$  повышает блеск и белизну глазурных покрытий, а также значения микротвердости. Показатели ТКЛР при этом несколько снижаются, что может быть обусловлено повышением количества кристаллической фазы в глазурном слое.

Таблица 1  
Гранулометрический состав глазурных суспензий, содержащих исходный и тонкомолотый  $\text{CeO}_2$

Размер частиц, мкм	Массовое содержание частиц в глазурной суспензии, %		
	Исходный $\text{CeO}_2$	Молотый в течение 20 минут	Молотый в течение 40 минут
0,05-1,00	12,33-13,60	21,13-22,96	26,11-28,10
Менее 1,00-2,00	13,02-14,88	18,14-20,80	22,14-23,12
Менее 2,00-3,00	8,90-10,12	12,80-14,24	13,25-15,16
Менее 3,00-4,00	6,53-7,02	8,12-10,11	9,01-10,12
Менее 4,00-5,00	4,57-5,42	6,82-7,12	8,64-10,20
Менее 5,00-10,00	23,52-25,48	11,11-13,12	8,06-9,20
Менее 10,00-20,00	25,38-29,14	15,42-18,11	7,62-9,27
Менее 20,00-50,00	0,01-0,04	-	-

Значения физико-химических свойств глазурей, приготовленных с исходным диоксидом церия и предварительно молотым, приведены в таблице 2.

Данные таблицы 2 свидетельствуют о росте белизны и блеска при повышении тонины помола  $\text{CeO}_2$ . Несколько снижаются значения ТКЛР в связи с упрочнением структуры покрытия и повышением степени его кристаллизации. Микротвердость покрытий при этом повышается, что вызвано увеличением количественного содержания сформированных кристаллических фаз.

При этом значительно отличаются

значения антибактериальной активности к тест-штаммам. Так, увеличение степени помола  $\text{CeO}_2$  значительно повышает показатель антибактериальной активности к штамму *Escherichia coli*, которая практически отсутствует при исходном  $\text{CeO}_2$  и возрастает до значений, составляющих 1,0-1,2, что характеризует высокую степень биоцидных свойств. По отношению к штамму *Staphylococcus aureus* синтезированные покрытия также проявляют более высокие антибактериальные свойства при повышении степени помола и изменяются от 0,71 при исходном зерновом составе до 0,76 и 1,5 при предварительном помоле диоксида церия в

Таблица 2  
Характеристики физико-химических свойств церийсодержащих глазурей, содержащих 10%  $\text{CeO}_2$

Показатели	Исходный $\text{CeO}_2$ (без помола)	Значения	
		Предварительно молотый $\text{CeO}_2$ , мин	
		20	40
Блеск, %	50	52	53
Белизна, %	78	80	82
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	71,2	70,7	68,7
Микротвердость, МПа	4 780	4 940	5 816
Термостойкость, °С	220	250	250
Химическая устойчивость	Устойчивы по отношению к растворам №1, №2 и №3 по ГОСТ 27180-2019		
Морозостойкость, циклы	100	100	100
Антибактериальная активность к тест-штаммам:			
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	0,05±0,03	1,0±0,03	1,2±0,1
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	0,71±0,03	0,76±0,03	1,5±0,1

течение 20 и 40 мин соответственно.

Рентгенофазовым анализом определено наличие в глазурных покрытиях кристаллических фаз анортита ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ) и оксида церия ( $\text{CeO}_2$ ). Установлено, что кристаллическая фаза анортита формируется в процессе обжига покрытия, а фаза оксида церия обусловлена наличием нерасплавившихся реликтовых зерен.

С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) изучены фазовые превращения, которые наблюдаются в сырьевых смесях при термообработке. Она проведена в интервале от 20 до 1200 °C для составов, содержащих 7,5 и 10,0 %  $\text{CeO}_2$  (рис. 4).

Установлено, что в интервале температур 269-271 °C присутствуют эндотермические эффекты, связанные с удалением воды из глинистых минералов. Неглубокие эндотермические эффекты при 573-575 °C обусловлены наложением эндотермических эффектов размягчения фритты и модификационных превращений кварца. Распадом доломита и диссоциацией  $\text{MgCO}_3$ , входящего в его состав, вызван глубокий эндотермический эффект при 735-741 °C [57]. Экзотермический эффект с максимумом при 891-893 °C связан с процессом кристаллизации анортита, который частично нивелирован эндотермическим эффектом разложения  $\text{CaCO}_3$ , входящего в состав доломита. Плавление фритты и других составляющих глазур-

ной шихты обусловлены эндотермическими эффектами с минимумом при 1123-1128 °C.

Основные максимумы на ИК спектрах церийсодержащей глазури близки по значениям.

Полосы поглощения с максимумами при 1385  $\text{cm}^{-1}$ , а также при 1265  $\text{cm}^{-1}$ , характерны для изолированных групп  $[\text{BO}_3]$ , способствующих повышению плавкости глазурей.

Наличие областей с практически ненарушенными связями Si – O – Si может характеризовать наличие полосы с максимумом вблизи 1140  $\text{cm}^{-1}$  [58]. Некоторое смещение данной полосы в высокочастотную область может быть результатом изоморфного замещения части ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия.

Валентные колебания тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  обуславливают, очевидно, наличие полосы поглощения с максимумом при 1037  $\text{cm}^{-1}$  [58], а валентные колебания групп Si – O<sup>-</sup> характеризуются полосой с максимумом при 1083  $\text{cm}^{-1}$ , группы Si(Al) – O<sup>-</sup> – при 995  $\text{cm}^{-1}$ .

Полоса поглощения с максимумом при 995  $\text{cm}^{-1}$  вызвана валентными колебаниями групп Si(Al)O<sup>-</sup>, а при 948  $\text{cm}^{-1}$  является следствием деполимеризации кремнекислородных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и, очевидно, образованием связей  $\text{Ce}^{3+}$  – (O – Si).

Валентные колебания групп Si – O – Si обусловлены полосами поглощения при 798 и 777  $\text{cm}^{-1}$ , а при 727  $\text{cm}^{-1}$  – валентными колебаниями группировок Si – O – Al(Si) [58].

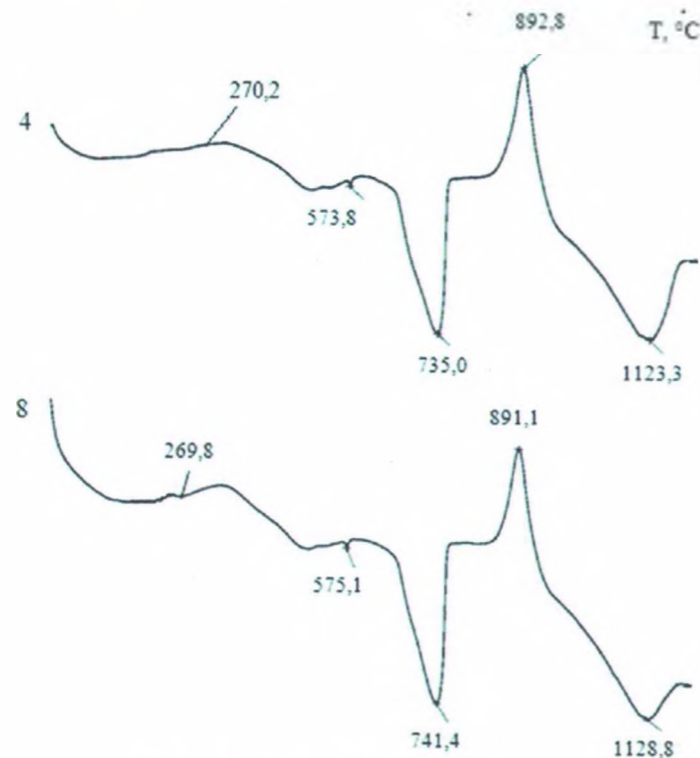


Рисунок 4. ДСК глазурных шихт.

Полоса поглощения с максимумом при 680  $\text{cm}^{-1}$  может быть связана с колебаниями атомов в связях  $\text{Al}^{\text{VI}} - \text{O}$ , что позволяет судить о присутствии в глазурном стекле шестикоординированного алюминия [59].

Максимум на спектре поглощения при 619  $\text{cm}^{-1}$  может быть связан с колебаниями атомов в связях  $\text{Al}^{\text{IV}} - \text{O}$  [59].

Деформационные колебания группировок O – Si(Al) – O обусловлены полосой поглощения с максимумом при 574  $\text{cm}^{-1}$  и 537  $\text{cm}^{-1}$ , а при 515  $\text{cm}^{-1}$  – относятся к связям  $\text{Ce}^{3+} - (\text{O} - \text{Si})$  где трехвалентный  $\text{Ce}^{3+}$  находится в тетраэдрическом окружении по кислороду, а частота полосы зависит от расстояния  $\text{Ce}^{3+} - (\text{O} - \text{Si})$ , что подтверждает наличие полосы при 948  $\text{cm}^{-1}$  [58].

Деформационные колебания группировок мостикового типа O – Si – O обусловлены полосами поглощения с максимумами при 463  $\text{cm}^{-1}$ , а при 430  $\text{cm}^{-1}$  – мостика типа Si – O – Si [58].

Согласно электронно-микроскопическим снимкам, поверхность глазурного покрытия представлена редко рассеянными кристаллическими образованиями в виде единичных кристаллов и их скоплений. Размеры обособленных кристаллов при использовании оксида церия, не подвергающегося предварительному помолу, составляют от 0,15 до 8 мкм и занимают примерно 17-20 % площади покрытия.

При использовании предварительно молотого  $\text{CeO}_2$  в течение 20 мин размеры кристаллических образований находятся в интервале от 0,05 до 3 мкм и занимают от 24 до 30 % площади покрытия, а измельченные в течение 40 мин в пределах от 0,05 до 24 мкм – порядка 35-50 % поверхности.

Габитус мелкозернистых кристаллических образований преимущественно неизометричен, кристаллы максимальных размеров близки к пластинчатому.

## Заключение

Исследована возможность получения глушенных полуфриттованных глазурных покрытий для керамических плиток с использованием в качестве глушителя и антибактериальной добавки диоксида церия  $\text{CeO}_2$ .

Синтезированные глазури позволяют изготавливать продукцию, соответствующую требованиям ГОСТ 13996 с обеспечением антибактериальной активности в отношении штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Оптимальная температура обжига покрытий составляет 1200±5 °C и продолжительность 58±1 мин.

Сформированные покрытия имеют высокую белизну, составляющую 78-82 %, значения блеска находятся в интервале 65-71 %.

ТКЛР глазурных покрытий оптимальной области составов находится в интервале  $(66,2-68,4) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ .

Глушение глазури обеспечивается наличием кристаллических образований анортита, который формируется в процессе обжига покрытий в интервале сравнительно низких температур, а также реликтовых зерен диоксида церия.

Установлено, что показатели свойств покрытий определяются дисперсностью вводимого  $\text{CeO}_2$ , способствующих увеличению поверхности раздела фаз и формированию глазурной поверхности с повышенным количеством кристаллических образований. Это обуславливает высокие значения физико-химических свойств покрытий и их эксплуатационные характеристики.

## Благодарности

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

## REFERENCES

- Reinosa J.J., Enriquez E., Fuertes V., Liu S. The challenge of antimicrobial glazed ceramic surfaces. *Ceramics International*, 2022, 48, 7393-7404. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.121
- Hideki H., Takako Y., Masahiro N., Zhenhai Z., Siyi W. *Antibacterial composition, antibacterial glaze composition and antibacterial products*. Patent WO, no. 2013083057A1, 2013.
- Wensheng D. *A kind of antibacterial glaze finish paint*. Patent CN, no. 104152005B, 2016.
- Lingling L. *Ceramic glaze with antibacterial and mildew-proof effects and preparation method and application thereof*. Patent CN, no. 111548015A, 2020.
- Keijiro O., Takako S., Tomohiko Y., Nobuyuki I. *Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products*. Patent EP, no. 0653161A1, 1998.
- Shiga T., Horiuchi U., Mitsuyoshi C. *Method for producing antibacterial glaze for ceramics and method for producing antibacterial ceramics*. Patent JP, no. 2961892B2, 2003.
- Zhijie Z., Lingna Y., Ling L., Pingan L., Mingfeng Z. *Preparation method of antibacterial ceramic*. Patent CN, no. 104150959A, 2014.
- Jianguo Z., Yujuan Y. *Antibacterial red glaze ceramic cup and preparation method thereof*. Patent CN, no. 109879597A, 2019.
- Jiake L., Yuandong T., Xin L., Xiaoyong T., Yanxiang W., Congqiang C., Zhilifeng W., Pingchun G. *Antibacterial, easy-to-clean and zirconium-free whitening functional glaze and preparation method and application thereof*. Patent CN, no. 112408796A, 2021.
- Dong-ha B. *Antibacterial-glaze which having transparent and milky white color and manufacturing ceramics using the same*. Patent KR, no. 101994246B1, 2019.
- Chao L., Shuliang Z., Yusong Y., Huahua L., Xinwen Z. *Antibacterial ceramic glaze based on boric sludge and preparation method and application thereof*. Patent CN, no. 112250305A, 2021.

12. Antonio J. G., Guillermo F. R., Gonzalez E. A., Munoz A. G. A. *Process for applying antibacterial and antimicrobial enamel based on rutile particles coated with silver nanoparticles over ceramic products*. Patent MX, no. 2011013864A, 2013.
13. Dong-ha B. *Antibacterial-glaze which having transparent and milky white color and manufacturing ceramics using the same*. Patent KR, no. 101994246B1, 2019.
14. Miyanaga S. *Antimicrobial frit and glaze using the same*. Patent JP, no. H0859291A, 1996.
15. Ryoji M., Ishigaki Y. *Enamel plate having antibacterial and antifungal properties and method for producing the same*. Patent JP, no. 962504B2, 1999.
16. Xun Y., Yong L., Shanshan W. *Novel antibacterial glaze based on silver nanoclusters*. Patent CN, no. 11341599A, 2021.
17. Cambell A.L. *Ceramic glaze having antimicrobial property*. Patent US, no. 10856549B2, 2020.
18. *Ceramic glaze having antimicrobial property*. Patent US, no. 9 434 638 B2, 2016.
19. Adachi N., Shiga M., Ueno T., Horiuchi S., Machida M. *Process for producing antibacterial glaze, antibacterial member, and process for producing the member*. Patent EP, no. 0808570A1, 1997.
20. Keijiro O., Takako S., Tomohiko Y., Nobuyuki I. *Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products*. Patent EP, no. 0653161A1, 1998.
21. José F.F. L., Julián J. R., José J. M. M., Pedro J. J. G. *Combination and method for obtaining bactericidal ceramic enamels for ceramic products*. Patent EP, no. 2759524A1, 2015.
22. Guo Z., Yang Y., Guo F., Huang L. *Rice-pattern decorated ceramic glaze with antimicrobial function and preparation method of rice-pattern decorated ceramic glaze*. Patent CN, no. 104557148A, 2015.
23. Zhang D., Zhang F., Zhang H., Zhang J., Zhang J., Zhang F. *Formula of antibacterial ceramic glaze*. Patent CN, no. 105060939, 2015.
24. Lingling L. *Ceramic glaze with antibacterial and mildew-proof effects and preparation method and application thereof*. Patent CN, no. 111548015A, 2020.
25. Dawei K., Maolin Z. *A kind of photocatalysis antibacterial enamel*. Patent CN, no. 107056055A, 2018.
26. Chen Z., McHale J. M. *Antimicrobial glaze and porcelain enamel via double layer glaze with high zinc content*. Patent CN, no. 101218091A, 2008.
27. Oku T., Shigeru K., Yazawa T., Iijima T., Kurnakura N. *Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products*. Patent US, no. 5807641A, 1998.
28. Dawei K., Maolin Z. *A kind of photocatalysis antibacterial glaze*. Patent CN, no. 107082565A, 2017.
29. Bin W., Lingling L. *Antibacterial aromatic ceramic glaze*. Patent CN, no. 111548010A, 2020.
30. Karasu B., Turan S. *Effect of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22, 1447-1455.
31. Chen Z., McHale J. M. *Antimicrobial glaze and porcelain enamel via double layer glaze with high zinc content*. Patent CN, no. 101218091A, 2008.
32. Yingshuo H., Yishan H., Hongbin C., Zhijun T., Shiyu B. *Antimicrobial glaze, antibacterial tiles and methods for forming the same*. Patent TW, no. 1532704B, 2016.
33. Wenying M., Jiawu W., Jianming Y., Li W., Peiyu L., Dayang H. *Antibacterial digital protective glaze*. Patent CN, no. 113248143A, 2021.
34. Yan G. *A kind of antibacterial abrasion-resistant clear glaze*. Patent CN, no. 108640512A, 2018.
35. Grass G., Rensing C., Solioz M. *Copper as an Antimicrobial surface*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77, 5, 1541-1547.
36. Levickij I.A., SFimanskaya A.N. *Metallizirovannye glazurnye pokrytiya dlya keramogranita, obladayushchie biocidnymi svoystvami [Metallized glaze coatings for porcelain stoneware with biocidal properties]*. *Proceedings of BSTU*, 2018, 2, 2, 132-139 (in Russ.)
37. Pavlushkin N.M. *Osnovy tekhnologii sitallov [Fundamentals of sital technology]*. Moscow, Stroyizdat Publ., 1979, 360 p. (In Russ.)
38. Leonov A.I. *Fysokotemperaturnaya himiya kislorodnyh soedinenij ceriya [High temperature chemistry of cerium oxygen compounds]*. Leningrad, Nauka Publ., 1970, 201. (In Russ.)
39. Appen A. A. *Khimiya stekla [Glass chemistry]*. Leningrad, Khimiya Publ., 1970, 352. (In Russ.)
40. SHtenberg YU.G. Tyurn E.YU. *Steklovidnye pokrytiya dlya keramiki [Vitreous coatings for ceramics]*. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1989, 192. (In Russ.)
41. Siripireddy Balaji, Badal Kumar Mandal, L. Vinod Kumar Reddy, Dwaipayan Sen. *Biogenic ceria nanoparticles (CeO<sub>2</sub> NPs) for effective photocatalytic and cytotoxic activity*. *Bioengineering*, 2020, 7, 26, 2-12. DOI: 10.3390/bioengineering 7010026
42. Rahdar A., Beyzael H., Askari F., Kyzas G. *Gum-based cerium oxide nanoparticles for antimicrobial assay*. *Applied Physics: Material Science & Processing*, 2020, 126, 324. DOI: 10.1007/s00339-020-03507-4.
43. Bakali J.B. *Bactericidal ceramic enamel and uses thereof*. Patent EP, no. 0921105B1, 2001.
44. Shuqin X. *A kind of unleaded antibacterial glaze*. Patent CN, no. 108585507A, 2018.
45. Liang Z.X., Xigetu L.H., Wang Z.T., Wenying S.G., Wang X. *A kind of rare earth anti-bacteria ceramic glaze and preparation method thereof*. Patent CN, no. 110040960A, 2019.
46. *Ceramic glaze having antimicrobial property*. Patent US, no. 0104459 A1, 2009.
47. Krajewski A., Ravaglioli A., Mazzocchi M., Labanti M., Torremma T., Bezzi G., Minicari G. *Influence of Zirconia CeO<sub>2</sub> lattice stabilizing agent on bioglaze coating*. *Ceramic-Silicate*, 2003, 47, 121-131.
48. Siligaroli C., Montecchi M., Pasquali L., Monia M. *Ceria-Containing Frit for Luster in Modern Ceramic Glaze*. *The American Ceramic Society*, 2010, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03880.x
49. Fan Ch., Luo L., Wang Q., Jiang W. *Effect of CeO<sub>2</sub> on Enamel Coatings on the Surface of Corten Steel*. 7th Annual International Conference on *Materials Science and Engineering*. 562, 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/562/1/012008
50. Cheng Wang, Congyan Zhang, Xiaojun Sten, Yan Chai. *The effect from CeO<sub>2</sub> to W-2 high-temperature enamel coating's microstructure and coefficient of thermal expansion*. *3th International Conference on Material. Mechanical and Manufacturing Engineering IC3ME*, 2015, 1633-1636.
51. Chen G.H., Liu X.Y., *Effect of CeO<sub>2</sub> content on glass structure and crystallization behavior of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*. *Journal of Central south University*, 2006, no. 37/1, 6-10.
52. Yongxiang Y. *A kind of antibacterial environment protection glaze for tableware*. Patent CN, no. H108911508A, 2018.
53. GOST 27180-2019. *Tiles are ceramic. Test methods*. Moscow, Stroyizdatinform Publ., 2019. 58 (In Russ.)
54. GOST 10978-83. *Inorganic glass and glass-ceramic materials. Method for determining the temperature coefficient of linear expansion*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1983. 10. (In Russ.)
55. Glushenko N.N., Bogoslavskij O.A., Olhovskaya I.P. *Fiziko-himicheskie zakonomernosti biologicheskogo dejstviya vysokodispersnyh poroshkov metallov [Physico-chemical laws of biological action of highly dispersed metal powders]*. *Himicheskaya fizika*, 2002, 21/4, 79-85.
56. Chen T. [et al.] *Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of biofilms of staphylococcus aureus and Escherichia coli*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 13164-1317. DOI: 10.1021/ie 301522w
57. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.M. *Termicheskij analiz mineralov i gornyh porod [Thermal analysis of minerals and rocks]*. Leningrad, Nedra Publ., 1974, 399. (In Russ.)
58. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyye spektry silikatov [Infrared spectra of silicates]*. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1967. 189.
59. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyye spektry mineralov [Infrared spectra of minerals]*. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1977. 175.