

МРНТИ 61.35.31

И.А. Левицкий¹ – основной автор, | ©
М.В. Дяденко², А.И. Редько³



¹Д-р техн. наук, профессор, ²Канд. техн. наук, доцент

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0001-5001-605X> ²<https://orcid.org/0000-0002-4555-9401>



^{1,2,3}Белорусский государственный технологический университет,



г. Минск, Беларусь



¹levitskii@belstu.by

<https://doi.org/10.55956/LQER9281>

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Аннотация. Приведены результаты исследований по синтезу цинксодержащих глазурных покрытий, обладающих антибактериальными свойствами, применяемых для керамогранита.

Получение глазурных покрытий обеспечено однократным обжигом при температуре $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ в течении 60 ± 2 мин с использованием многокальциевой фритты, синтезированной в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В многокомпонентной сырьевой смеси использованы также цинковые белила, доломитовая мука, а также глинозем, полевого шпат, кварцевый песок, каолин и глина огнеупорная.

Определены технологические режимы получения покрытий, изучены их декоративные характеристики и физико-химические свойства в широкой области составов. Определена антибактериальная активность глазурей по отношению к тест-штаммам *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Изучена структура и фазовый состав покрытий в зависимости от составов, процессы фазовых переходов при их формировании.

Ключевые слова: полуфриттованная антибактериальная глазурь, блеск, белизна, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, износостойкость, химическая устойчивость, морозостойкость



Левицкий, И.А. Антибактериальные цинксодержащие полуфриттованные глазури для керамогранита [Текст] / И.А. Левицкий, М.В. Дяденко, А.И. Редько // Механика и технологии / Научный журнал. – 2024. – №3(85). – Б.347-357.
<https://doi.org/10.55956/LQER9281>

Введение. Широкое распространение микроорганизмов и рост их количества обуславливает разработку новых антибактериальных покрытий и является актуальной задачей материаловедения. Применение стекловидных антибактериальных покрытий на керамической плитке базируется на использовании препаратов, входящих в состав глазури и наносимых на поверхность с последующим высокотемпературным обжигом. Равномерное распределение биоцидного агента по всей поверхности глазурного слоя обеспечивает длительную и эффективную защиту от развития микробов, значительно сокращая передачу через контактные зоны даже в наименее доступных местах. Антибактериальное покрытие разрушает клеточную

мембрану бактерий, тем самым делая невозможным их рост, регенерацию и функционирование. Процесс нейтрализации бактерий занимает при этом небольшой промежуток времени.

В целях повышения антибактериальной активности керамических плиток используются глазурные покрытия, содержащие широкий спектр биоцидных добавок. В их число входит также оксид цинка, который выполняет в них роль глушителя, благодаря высокому показателю преломления, составляющему 2,015. Температура плавления ZnO составляет порядка 1975°C [1].

Обзор научной литературы и патентных источников позволил установить, что оксид цинка достаточно широко применяется в ряде силикатных покрытий в качестве антибактериальной добавки. В их числе силикатные эмали [2,3], а также глазурные покрытия для керамических изделий [4-9]. Данные составы характеризуются отличными от требуемых согласно цели исследований покрытий по температурно-временным режимам обжига, назначению, технологическим режимам приготовления и нанесения.

Известны также глушеные антибактериальные покрытия, в которых биоцидные свойства обеспечиваются сочетанием оксидов цинка с оксидом титана [10,11], оксидом олова [12], а также оксидами циркония и церия [13].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию цинксодержащих полуфриттованных глазурей, обеспечивающих получение глушеных высокодекоративных белых покрытий, отвечающих требованиям ГОСТ 13996 – 2019 «Плитки керамические. Общие технические условия» [14] при обеспечении антибактериальной активности.

Условия и методы исследований. В работе исследовались составы полуфриттованных глазурных сырьевых смесей поликомпонентного состава, содержащих в качестве переменных составляющих (здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание) мас. %: цинковые белила марки БЦОМ в количестве 5,0-15,0; стеклофритту 2/154 – 20,0-32,5; доломитовую муку класса 4, марки А, группы I 17,5-25,0. Постоянными составляющими служили полевой шпат марки ПШС – 0,3-2,1, глинозем технический ГК-1, каолин мокрого обогащения КБЧ-1, глина огнеупорная КМК-1 и песок кварцевый ВС – 040-1. Общее содержание постоянных компонентов составляло 45% при установленном в работе соотношении.

В составах сырьевых смесей применялась стеклофритта марки 2/154, используемая в производственных условиях ОАО «Керамин», синтезируемая в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Она характеризуется высоким содержанием CaO с целью обеспечения кристаллизационной способности, а также роста высокотемпературной вязкости глазурного расплава с целью повышения укрывистости глазури.

Варка стеклофритты велась при температуре $1450 \pm 5^\circ\text{C}$, ее температурный коэффициент линейного расширения составлял $(62,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а температура начала размягчения – $570 \pm 5^\circ\text{C}$. Стеклофритта характеризовалась рентгеноаморфностью.

Глазурные суспензии готовились мокрым совместным помолом составляющих при влажности 35-40% до остатка на сетке № 0063 (10085 отв./см²) в количестве 0,2-0,5% в лабораторной мельнице Speedy – 1 (Италия) с использованием аллюбитовых шаров. В качестве электролита применялся триполифосфат натрия в количестве 0,3 мас. % (сверх 100%).

Глазурные суспензии наносились методом полива на высушенный полуфабрикат керамогранита при рабочей плотности 1830-1850 кг/м³. Обжиг покрытий осуществлялся в конвейерной печи FMS – 2590 (Италия) при температуре 1200 ± 5°C в течении 60 ± 2 мин в условиях ОАО «Керамин».

Обожженные глазурные покрытия оценивались визуально, определение их физико-химических свойств производилось в соответствии с требованиями ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» [15] и по общепринятым методам керамического производства.

Блеск и белизна покрытий определялись на блеско-белизномере фотоэлектрическом ФБ–2 (Россия). Эталонем блеска служило черное увиолевое стекло, а белизны – баритовая пластинка. Погрешность определения составляла 1%.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) глазури исследовался на горизонтальном электронном dilatометре DIL 402 PC (Германия) в соответствии с требованиями ГОСТ 10978-1983 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения температурного коэффициента линейного расширения» [16] с погрешностью определения ± 0,1 · 10⁻⁷ К⁻¹.

Термостойкость, химическая устойчивость, износостойкость, морозостойкость плиток исследовалась по ГОСТ 27180 [15].

На приборе Wolpert Wilson (Германия) определялась микротвердость глазурей при погрешности 1 МПа.

Фазовые переходы изучались с помощью установки DSC 402 F3 (Германия) с погрешностью 0,1°C.

Снятия рентгенограмм осуществлялось на дифрактометре D8 Advance (Германия) с последующей автоматической расшифровкой при погрешности определения 0,5 град.

Изучение микроструктуры покрытий проводилось с применением сканирующего электронного микроскопа JSM – 5610 LV (Япония).

Антибактериальная активность покрытий исследовалась в соответствии с ISO 22196: 2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Разработанные глазурные покрытия должны отвечать требованиям предъявляемым ГОСТ 13996 – 2019 [14].

Результаты исследований и их обсуждение. Визуальная оценка качества покрытий показала, что экспериментальные образцы обладали белым цветом с высоким качеством и степенью заглуженности, равномерным разливом и укрявистостью.

Составы исследуемых глазурей и характеристики фактуры поверхности приведены на рисунке 1.

Поверхность глазурных покрытий имела существенные различия по их блеску, значения которого составляли от 15 до 89% с формированием матовой, полуматовой и блестящей фактуры. Блеск матовых покрытий составлял 15-42%, полуматовых – 44-56%. Блестящие глазури характеризовались блеском 66-89%.

Анализом химического состава покрытий установлено, что блеск синтезированных глазурей определялся соотношением суммы оксидов (SiO₂ + Al₂O₃) / (CaO + MgO + ZnO + Na₂O + K₂O + Fe₂O₃ + B₂O₃). Эти значения для матовых глазурей находились в интервале 1,40-1,57; для полуматовых – 1,25-1,40, а для блестящих составляли менее 1,25. Это обуславливало особенности кристаллизационных процессов в многокомпонентных системах сырьевых

смесей, включающих как фритту, так и сырьевые материалы, в которых наряду с процессами плавления наблюдалась диссоциация, декарбонизация, полиморфные превращения, стеклообразование и кристаллизация расплава, а также взаимодействие с керамической основой.



Рис. 1. Составы исследуемых глазурей и характеристики фактуры их поверхности

Предпочтение отдавалось матовым и полуматовым покрытиям, обеспечивающим керамограниту антискользящие свойства. Установлено также, что рост содержания фритты, вводимой взамен доломитовой муки, приводил к снижению значений блеска, что может быть обусловлено кристаллизационными процессами формирования крупноразмерных кристаллических образований.

Белизна глазурей составляет 67-79% и возрастала с увеличением содержания цинковых белил, введенных как взамен фритты, так и доломитовой муки, что иллюстрирует рисунок 2.

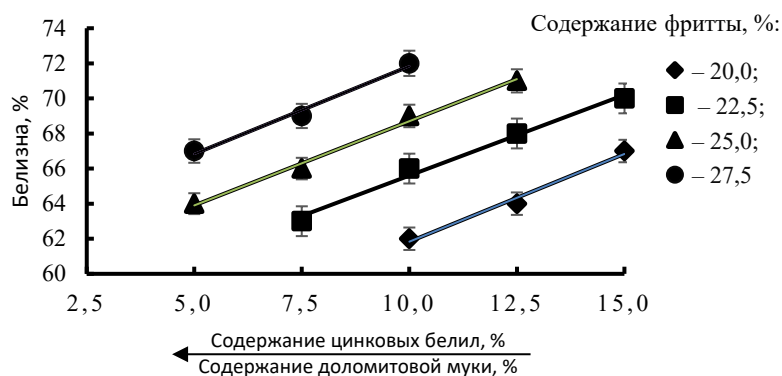


Рис. 2. Зависимость белизны глазурных покрытий от содержания цинковых белил, введенных взамен доломитовой муки, при постоянном количестве фритты

ТКЛР синтезированных глазурей находился в пределах $(64,67-82,25) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при значении ТКЛР керамической основы, составляющей $74,61 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Зависимость значений ТКЛР от содержания цинковых белил, введенных, взамен доломитовой муки и фритты приведена на рис. 3.

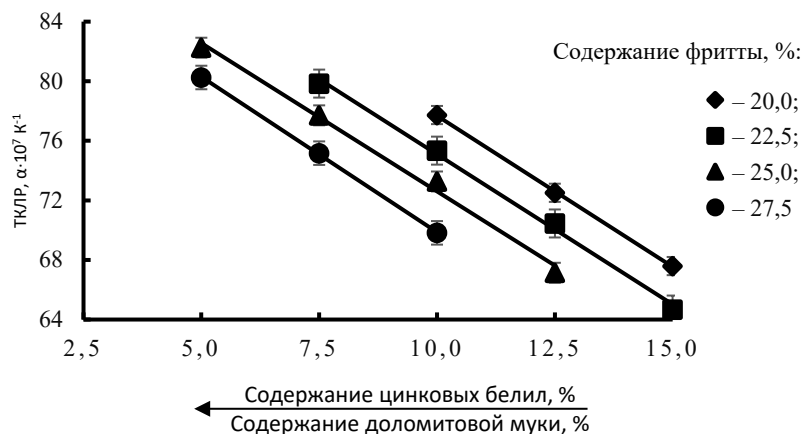


Рис. 3. Зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания цинковых белил, введенных взамен доломитовой муки, при постоянном количестве фритты

Из рисунка 3 следует, что рост содержания цинковых белил, введенных взамен доломитовой муки, приводил к снижению значений ТКЛР по причине его низких парциальных значений, составляющих $50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [1], которые значительно ниже значений ТКЛР оксидов CaO и MgO, вводимых в состав доломитом.

При росте содержания фритты от 20,0 до 27,5% показатель ТКЛР синтезированных глазурей несколько возрастал в связи с более высоким его значением, чем у цинковых белил.

Микротвердость синтезированных покрытий находилась в пределах 4984-6485 МПа. Повышение содержания цинковых белил, введенных взамен доломитовой муки, при постоянном содержании фритты, приводило к снижению значений микротвердости. Рост содержания фритты в составе синтезированных глазурей повышал его значения, что может обуславливаться формированием кристаллических образований, повышающих значения микротвердости. Высокое содержание в составе глазурей SiO_2 и Al_2O_3 вызвало рост данного показателя.

Испытание глазурных покрытий на термическую стойкость показало их соответствие требованиям ГОСТ 13996 [14].

По износостойкости глазурные покрытия оптимальной области составов, включающие 7,5 % цинковых белил, относились к классу 3, по химической устойчивости соответствовали классу GA, по устойчивости к образованию пятен – классу А. Покрытия также отвечали морозостойкости керамогранита в соответствии с требованиями ГОСТ 13996 [14].

Характеристики физико-химических свойств глазурных покрытий оптимальной области составов, содержащих 7,5% цинковых белил, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика физико-химических свойств синтезированных глазурей оптимальной области составов

Наименование показателей	Значения свойств
Блеск, %	31-40
Термостойкость, °С	150
Белизна, %	65-72
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	72,14-75,12
Микротвердость, °С	5780-6210
Морозостойкость, циклы	100
Химическая устойчивость, класс	GA
Износостойкость, класс	3
Антибактериальная активность к тест-штаммам: <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	1,05-1,10
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	0,40-0,49

Методом дифференциально-сканирующей калориметрией установлены превращения, происходящие при нагревании сырьевой смеси исследованных составов 7 и 10, представленные на рисунке 5.

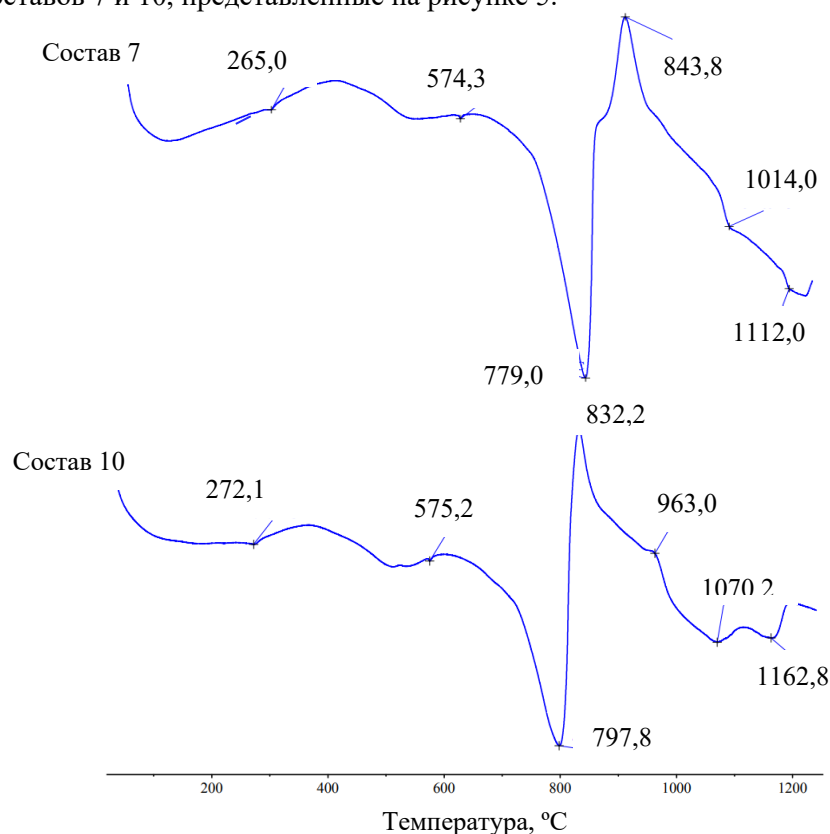


Рис. 4. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии

На кривых ДСК глазурной смеси наблюдались небольшие по интенсивности эндотермические эффекты с минимумом при 265 и 272,1°С, связанные с удалением гидратной влаги, содержащейся в глинистых минералах [17]. При температуре 574,3 и 575,2°С присутствовали эндоэффекты, вызванные модификационными изменениями кварца

(β -кварц переходил в α -кварц). На кривых ДСК также отмечались эндоэффекты, связанные с разложением доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), которые интенсивно протекали при $779,0\text{-}797,8^\circ\text{C}$ с образованием CaCO_3 и MgO [17].

Экзоэффекты, глубокие максимумы которых соответствовали $832,2$ и $843,8^\circ\text{C}$, отвечали кристаллизации анортита, а при $963,0^\circ\text{C}$ – иной кристаллической фазы. Этот экзоэффект нивелировался за счет наложения процесса декарбонизации CaCO_3 , входящего в состав доломита.

Плавление фритты обуславливалось эндоэффектом при температурах $1014,0$ и $1070,2^\circ\text{C}$, а других составляющих глазурей – при $1112,0$ и $1162,8^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовым анализом поверхностного слоя глазурных покрытий, содержащих $7,5$ и $10,0\%$ цинковых белил, установлено наличие кристаллических фаз ганита ZnAl_2O_4 , цинкита ZnO , метасиликата цинка ZnSiO_3 и анортита $\text{CaO}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$. Повышение содержания ZnO до $12,5\text{-}15,0\%$ приводило к формированию ганита ZnAl_2O_4 , метасиликата цинка ZnSiO_3 , анортита $\text{CaO}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$, снижению доли цинкита ZnO , а также присутствию альбита $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Рост содержания цинковых белил от 5 до 10% обеспечивал увеличение интенсивности дифракционных максимумов ганита; возрастала также интенсивность максимумов, принадлежащих метасиликату цинка. Повышение содержания фритты в составе глазурных шихт приводило к более интенсивному формированию фазы анортита.

Электронно-микроскопическими исследованиями определено, что структура покрытий, содержащих $7,5$ и 15% цинковых белил, существенно отличается типом кристаллических образований и характером структуры.

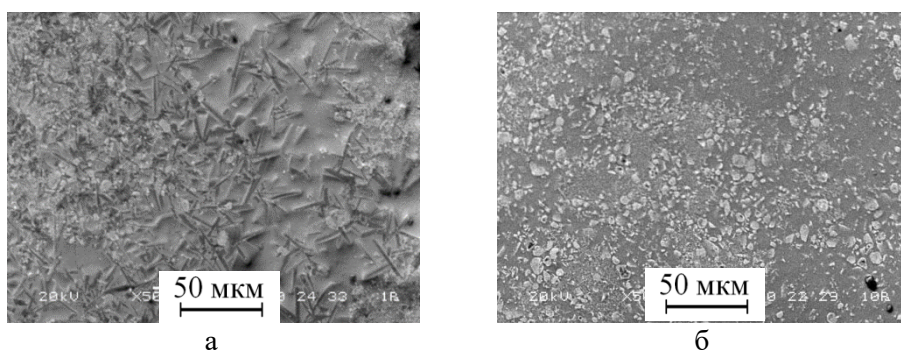


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия, содержащего $7,5\%$ (а) и $10,0\%$ (б) цинковых белил

При содержании $7,5\%$ цинковых белил кристаллы на поверхности глазури располагались сравнительно неравномерно. Стекловидная фаза составляла здесь примерно 55% . Преобладали листовато-волоконистые образования с длиной от 5 до 30 мкм. Присутствовали также более мелкие кристаллы, близкие по форме к неизометричным. Их размер составлял порядка $8\text{-}10$ мкм, они также неравномерно распределялись по поверхности покрытия. Оба типа кристаллов в глазури присутствовали примерно в равных количествах.

При повышении содержания цинковых белил до 10% характер структуры существенно изменялся. Здесь присутствовали кристаллы, близкие по габитусу к пластинчатым, которые равномерно располагались по

поверхности покрытия. Размеры их составляли от 3 до 8 мкм. Присутствовали кристаллы, имеющие изометричную форму, с диаметром 0,1-0,9 мкм.

Исследования антибактериальной активности глазурных покрытий проводились Республиканским унитарным предприятием «Научно-практический центр гигиены», аккредитованным в Национальной системе аккредитации Республики Беларусь. Значения антибактериальной активности покрытий приведены в табл. 1 и особенно активны эти свойства по отношению к тест-штамму *Escherichia coli* ATCC 8739, составляющие $(1,05-1,10) \pm 0,1$. Меньшей активностью покрытия обладают к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, которая составляет $(0,40-0,49) \pm 0,1$.

ИК-спектр цинксодержащей глазури состава 10, содержащей 7,5% цинковых белил, представлен на рисунке 6.

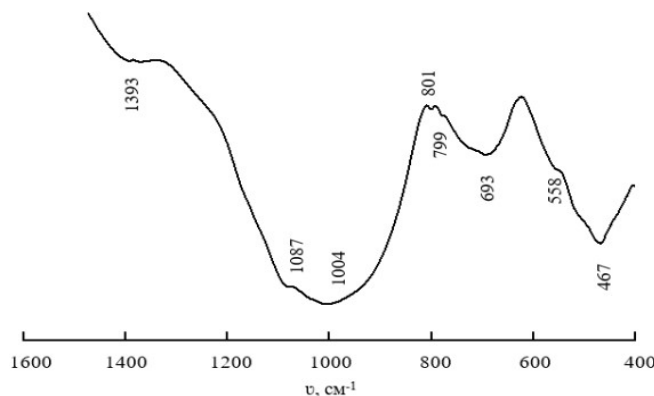


Рис. 6. ИК-спектр глазури состава 10

Полоса поглощения в высокочастотной области при 1393 см^{-1} характерна для групп $[\text{VO}_3]$, способствующих плавкости глазури и ее растекаемости [18].

Валентные колебания групп Si-O- характеризуются полосой с максимумом при 1087 см^{-1} , группировок Si(Al)-O- – при 1004 см^{-1} , а при 799 см^{-1} – группировок – Si-O-Si [18].

Полоса с максимумом при 696 см^{-1} [18] соответствует наличию в структуре глазури тетраэдрических группировок $[\text{VO}_4]$, что обусловлено, на наш взгляд, появлением дополнительного кислорода, вносимого ZnO .

Максимум полосы при 801 см^{-1} характерен валентным колебаниям структурных группировок Si-O-Si [18].

Полоса с максимумом при 467 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями групп O-Si-O в структуре покрытий [19].

Заключение. Установлена возможность получения цинксодержащих полуфриттованных глазурей для керамогранита, отвечающих требованиям ГОСТ 13996 с обеспечением антибактериальной активности в отношении штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Разработанные составы обладали высокими декоративными свойствами.

Оксид цинка в составах глазурей обеспечивал высокую степень глушения с формированием покрытий белого цвета высокой степени глушения, укрывистости и растекаемости, сообщая ей антибактериальные свойства. Оптимальная область составов включает цинковые белила в количестве 7,5–10,0%.

Технологический процесс приготовления, нанесения и обжига покрытий может быть обеспечен действующим на предприятиях оборудованием с корректировкой технологических режимов приготовления глазурей, их нанесения и обжига.

Процесс формирования качественных покрытий обеспечивался за счет формирования цинксодержащих фаз цинкита, ганита и метасиликата цинка, а также кристаллов низкотемпературного анортита, инициирующих процессы кристаллизации и упрочнения структуры глазурного слоя. Синтезированные глазурные покрытия апробированы в условиях ОАО «Керамин».

Список литературы

1. Аппен, А.А. Химия стекла [Текст] / А.А. Аппен: –Л.: Химия, 1970. – 352 с.
2. Savvord O.V., Bragina L.L. Antibacterial composite glass coatings for protecting special-purpose steel panels // Glass and ceramics, 2010. Vol. 67. No. 3. P 129-125.
3. Боровой, В.Ю. Антибактериальные свойства боросиликатной эмали с наноразмерными частицами оксида цинка [Текст] / В.Ю. Боровой и др. // Патент RU 20230330, 2023. Бюл. 3.
4. Adachi, N. et al. Process for producing antibacterial glaze, antibacterial member, and process for producing the member // Patent EP 0808570A1, 1997.
5. Keijiro, O. et al. Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products // Patent EP 0653161A1, 1998.
6. José, F.F. et al. Combination and method for obtaining bactericidal ceramic enamels for ceramic products // Patent EP 2759524A1, 2015.
7. Guo, Z. et al. Rice-pattern decorated ceramic glaze with antimicrobial function and preparation method of rice-pattern decorated ceramic glaze // Patent CN 104557148A, 2015.
8. Zhang, D. et al. Formula of antibacterial ceramic glaze // Patent CN 105060939, 2015.
9. Lingling, L. et al. Ceramic glaze with antibacterial and mildew-proof effects and preparation method and application thereof // Patent CN 111548015A, 2020.
10. Chen, Z. et al. Antimicrobial glaze and porcelain enamel via double layer glaze with high zinc content // Patent CN 101218091A, 2008.
11. Oku, T. et al. Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products // Patent US 5807641A, 1998.
12. Wenying, M. et al. Antibacterial digital protective glaze // Patent CN 113248143A, 2021.
13. Bakali, J.B. et al. Bactericidal ceramic enamel and uses thereof // Patent EP 0921105B1, 2001.
14. ГОСТ 13996-2019. Плитки керамические. Общие технические условия [Текст]. – Введ. 2020-06-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 36 с.
15. ГОСТ 27180-2019. Плитки керамические. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 2020-06-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 58 с.
16. ГОСТ 10978-83. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения [Текст]. – Введ. 1984-01-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.
17. Иванова, В.П. Термохимический анализ минералов и горных пород [Текст] / В.П. Иванова и др. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
18. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов [Текст] / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.
19. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов [Текст] / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 175 с.

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

Материал поступил в редакцию 24.07.24.

И.А. Левицкий¹, М.В. Дяденко¹, А.И. Редько¹¹Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск қ., Беларусь**ҚҰРАМЫНДА БАКТЕРИЯҒА ҚАРСЫ МЫРЫШ БАР ЖАРТЫЛАЙ ФРИТТЕЛГЕН
ФАРФОРДАН ЖАСАЛҒАН ФАРФОРДАН ЖАСАЛҒАН ГЛАЗУРЬ**

Аңдатпа. Керамо-гранит үшін қолданылатын бактерияға қарсы қасиеттері бар мырыш бар глазурь жабындарының синтезі бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Глазурь жабындарын алу $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ жүйесінде синтезделген көп кальцийлі фритті пайдалана отырып, 60кг 2 мин ішінде 1200кг 5°C температурада бір рет атумен қамтамасыз етіледі. Көп компонентті шикізат қоспасында мырыш ақтығы, доло-МИТ ұны, сондай-ақ глинозем, дала шпаты, кварц құмы, каолин және отқа төзімді саз қолданылады. Жабындарды алудың технологиялық режимдері анықталды, олардың композициялардың кең саласында олардың декоративті сипаттамалары мен физика-химиялық қасиеттері зерттелді. *Escherichia coli* және *staphylococcus aureus* сынақ штамдарына қатысты глазурьдің бактерияға қарсы белсенділігі анықталды. Композицияларға байланысты жабындардың құрылымы мен фазалық құрамы, олардың қалыптасуындағы фазалық ауысу процестері зерттелді.

Түйінді сөздер: жартылай фриттелген бактерияға қарсы глазурь, жылтыр, ақтық, сызықтық кеңею температурасының коэффициенті, ыстыққа төзімділік, тозуға төзімділік, химиялық төзімділік, аязға төзімділік.

I. Levitskii¹, M. Dyadenko¹, A.Redko¹¹Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus**ANTIBACTERIAL ZINC-CONTAINING SEMI-COATED GLAZES FOR PORCELAIN STONEWARE**

Abstract. The results of research on the synthesis of zinc-containing glaze coatings with antibacterial properties used for porcelain stoneware are presented. The glaze coatings were obtained by single firing at a temperature of $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ for 60 ± 2 minutes using a multicalcium frit synthesized in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. Zinc whitewash, dolomite, as well as alumina, feldspar, quartz sand, kaolin and refractory clay are also used in the multicomponent raw material mixture. The technological modes of obtaining coatings are determined, their decorative characteristics and physico-chemical properties in a wide range of compositions are studied. The antibacterial activity of the glazes in relation to the test strains of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* was determined. The structure and phase composition of coatings, depending on the compositions, and the processes of phase transitions during their formation are studied.

Keywords: semi-coated antibacterial glaze, gloss, whiteness, temperature coefficient of linear ex-pansion, heat resistance, wear resistance, chemical resistance, frost resistance.

References

1. Appen, A.A. Khimiya stekla [Glass chemistry] / A.A. Appen. – L.:Chemistry, 1970. – 352 p.6 [In Russian].
2. Savvord O.V., Bragina L.L. Antibacterial composite glass coatings for protecting special-purpose steel panels // Glass and ceramics, 2010. Vol. 67. No. 3. P. 129-125.
3. Borovoy, V.YU. et al. Antibakterial'nyye svoystva borosilikatnoy emali s nanorazmernymi chastitsami oksida tsinka [Antibacterial properties of borosilicate enamel]

- with nano-sized particles of zinc oxide] // Patent RU 20230330, 2023. Bull. 3, [In Russian].
4. Adachi, N. et al. Process for producing antibacterial glaze, antibacterial member, and process for producing the member // Patent EP 0808570A1, 1997.
 5. Keijiro, O. et al. Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products // Patent EP 0653161A1, 1998.
 6. José, F.F. et al. Combination and method for obtaining bactericidal ceramic enamels for ceramic products // Patent EP 2759524A1, 2015.
 7. Guo, Z. et al. Rice-pattern decorated ceramic glaze with antimicrobial function and preparation method of rice-pattern decorated ceramic glaze // Patent CN 104557148A, 2015.
 8. Zhang, D. Formula of antibacterial ceramic glaze // Patent CN 105060939, 2015.
 9. Lingling, L. et al. Ceramic glaze with antibacterial and mildew-proof effects and preparation method and application there of. // Patent CN 111548015A, 2020.
 10. Chen, Z. et al. Antimicrobial glaze and porcelain enamel via double layer glaze with high zinc content // Patent CN 101218091A, 2008.
 11. Oku, T. et al. Anti-bacterial and anti-fungal glaze composition for ceramic products // Patent US 5807641A, 1998.
 12. Wenying, M. et al. Antibacterial digital protective glaze // Patent CN 113248143A, 2021.
 13. Bakali, J.B. et al. Bactericidal ceramic enamel and uses thereof // Patent EP 0921105B1, 2001.
 14. GOST 13996-2019. Plitki keramicheskiye. Obshchiye tekhnicheskiye usloviya [Ceramic tiles. General technical conditions]. – Introduced. 2020-06-01. – Moscow: Standartinform, 2019. – 36 p., [In Russian].
 15. GOST 27180-2019. Plitki keramicheskiye. Metody ispytaniy [Ceramic tiles. Test methods]. – Introduced. 2020-06-01. – Moscow: Standartinform, 2019. – 58 p., [In Russian].
 16. GOST 10978–83. Steklo neorganicheskoye i steklokristallicheskiye materialy. Metod opredeleniya temperaturnogo koeffitsiyenta lineynogo rasshireniya [Inorganic glass and glass-crystalline materials. Method for determining the temperature coefficient of linear expansion]. – Introduced. 1984-01-01. – Moscow: Standartinform, 2019. – 10 p., [In Russian].
 17. Ivanova, V.P. et al. Termokhimicheskiy analiz mineralov i gornyx porod [Thermochemical analysis of minerals and rocks] – L.: Nedra, 1974. – 399 p., [In Russian].
 18. Plyusnina, I.I. Infrakrasnyye spektry silikatov [Infrared spectra of silicates]. – Moscow: Moscow State University Publishing House, 1967. – 189 p., [In Russian].
 19. Plyusnina, I.I. Infrakrasnyye spektry mineralov [Infrared spectra of minerals]. – Moscow: Moscow State University Publishing House, 1967. – 175 p., [In Russian].