

УДК 666.295.7

Магистрант, Е.И. Шнигир

Науч. рук. проф., д-р техн. наук И.А. Левицкий
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ВЛИЯНИЕ КРАСЯЩИХ ОКСИДОВ НА СВОЙСТВА ГЛУШЕНОЙ ГЛАЗУРИ

Объектом исследования являются цветные глазури, окрашенные оксидами переменной валентности, полученные на основе фритты 5Н, синтезированной специалистами кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета [1].

Целью исследования является синтез цветных глазурных покрытий, изучение их технологических, физико-химических и декоративно-эстетических характеристик в зависимости от состава и режимов термической обработки; изучение процесса миграции вредных веществ в среды, имитирующие пищевые продукты.

Синтез фритт для получения цветных глазурей проводился путем сплавления шихт глазури 5Н и оксидов меди, хрома, марганца и кобальта. Содержание вышеприведенных оксидов составляет 3, 5 и 7* % (серия 1). Варка фритт проводилась в фарфоровых тиглях в газопламенной печи при максимальной температуре 1400–1450 °С с выдержкой 1–2 ч. Выработка фритт осуществлялась грануляцией в холодную воду.

Исследовались также глазури, приготовленные путем введения указанных выше оксидов во фритту Н5 при помоле в том же количестве (серия 2).

Получение глазурных суспензий осуществлялось путем совместного мокрого помола синтезированных фритт, огнеупорной глины Веско–Гранитик и калиевой селитры в соотношении 1:0,13:0,008 соответственно в микрошаровой мельнице марки SPEEDY–1 (Италия). Приготовленный глазурный шликер имел влажность 39–41 %, плотность – 1,45–1,50 г/см³. Полученные суспензии наносились на внутреннюю поверхность полуфабриката майоликовых изделий, прошедших утильный обжиг, и подвергались полному обжигу при максимальной температуре 960–1080 °С в электрической камерной печи с выдержкой при максимальной температуре 1 ч в условиях ОАО «Белхудожкерамика».

Исследование включало изучение декоративно-эстетических характеристик покрытий, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), фазового состава, температур фазовых переходов, а

* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, мас.%

также микротвердости. Блеск глазурных покрытий измерялся на фото-электронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла, ТКЛР – на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С. Исследование фазового состава проводилось на установке D8 ADVANCE Brucker AXS (Германия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Более качественными по разливу и яркости цветового тона во всем исследованном температурном интервале обжига были цветные глазури, в которых красящие оксиды Cr_2O_3 , CuO и MnO_2 вводились при варке фритт. Причем покрытия с CuO и MnO_2 отличались высоким блеском для обеих серий составов. Покрытия, окрашенные Cr_2O_3 в обеих сериях имели матовый и полуматовый блеск. Для составов обеих серий, содержащих CoO , качественные покрытия формировались при температуре 1050–1100 °С. При температуре обжига 950–1040 °С они характеризовались вскипанием глазурного слоя.

Увеличение содержания красящих оксидов приводило к повышению интенсивности окраски покрытий и снижению температуры их размягчения. По влиянию красящих оксидов в количестве 7 % на значения температуры размягчения они располагаются в следующем порядке: CuO (570–580 °С) → CoO (600–610 °С) → MnO_2 (610–625 °С) → Cr_2O_3 (630–645 °С).

Рост содержания красящих оксидов в составе глазурей обеих серий приводил к изменению значений ТКЛР. Так, введение 3, 5 и 7 % Cr_2O_3 приводило к наиболее существенному росту его значений от $57,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для глазури 5Н до $(65–74,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Менее существенно повышалось термическое расширение при введении таких же количеств CuO : ТКЛР возрастал до $(59,2–61,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. MnO_2 наиболее существенно снижал эти значения и они составляли $(55,2–53,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При введении этих же количеств CoO значения ТКЛР также снижались – до $(56,7–55,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. По влиянию на температуру начала кристаллизации покрытий это же количество оксидов оказывает обратное воздействие.

Значения микротвердости покрытий незначительно возрастали при введении MnO_2 и CoO . Так, значения микротвердости исходной фритты составило 6600 МПа и возрастало до 6670–6950 МПа при введении 3, 5 и 7 % MnO_2 . Для CoO это повышение составило соответственно 6570–6780 МПа. Введение CuO и Cr_2O_3 привело к снижению микротвердости. Причем наиболее существенно эти значения падали при введении указанного выше количества Cr_2O_3 – от 6300 до

5010 МПа. CuO в количестве 7 % понижал значения микротвердости до 6350–6110 МПа. Более существенно значения микротвердости повышались для составов серии 2, что может свидетельствовать о сохранении введенных оксидов в глазурном расплаве в кристаллическом состоянии, обеспечивающем более высокие значения микротвердости.

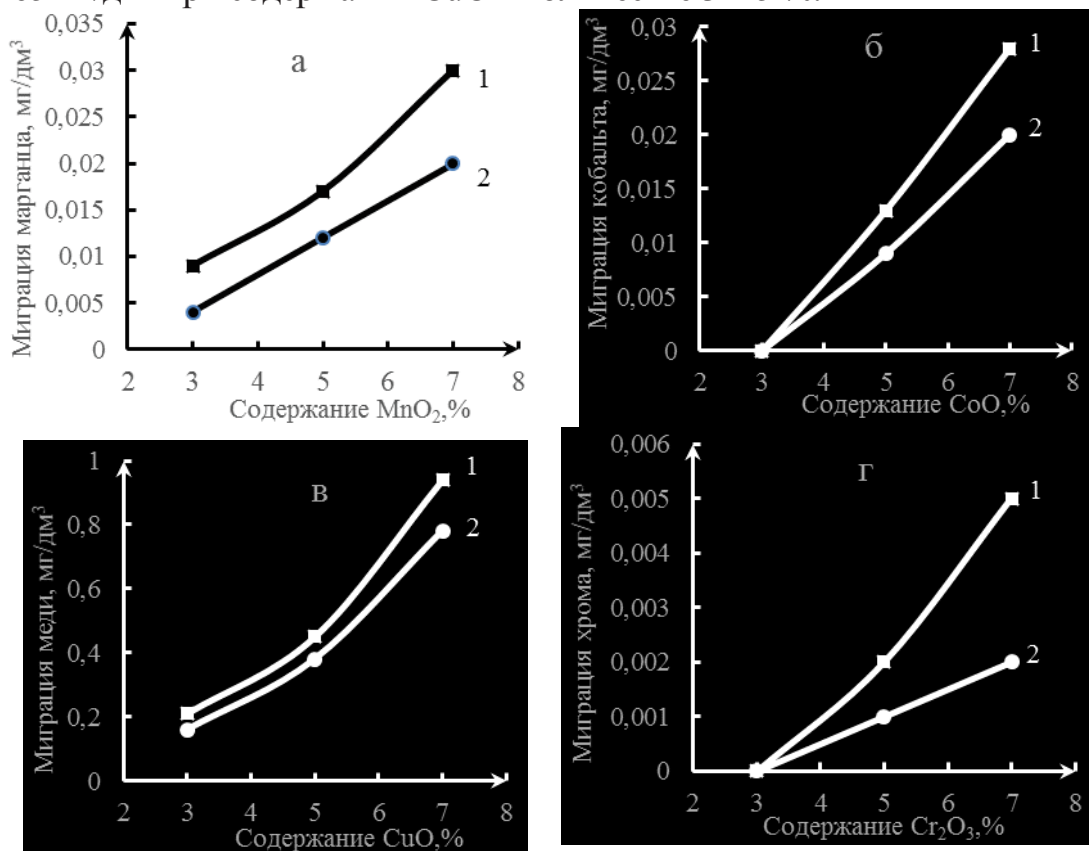
Рентгенофазовым анализом цветных глазурей установлено наличие кристаллических фаз циркона ($ZrSiO_4$) и анортита ($CaAl_2Si_2O_8$). Интенсивность дифракционных максимумов кристаллических фаз более высокая для покрытий серии 2. Это, очевидно, обусловлено тем, что вводимые красящие оксиды являются центрами кристаллизации исходного глазурного стекла, повышая степень кристаллизации покрытий.

Исследования миграции вредных веществ проводились в соответствии с СанНиП 13–3 РБ 2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», государственных норм «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами». Согласно допустимому уровню миграции бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре при 80 °С должна составлять 0,5 мг/дм³, в водную вытяжку (дистиллированную воду), допускается содержание алюминия в количестве 0,5 мг/дм³. Допустимая норма миграции цинка в 2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl, в 3 % раствор молочной кислоты и 2 % раствор лимонной кислоты – не более 1,0 мг/дм³ для каждой из модельных сред. Миграция красящих оксидов должна не превышать в водные вытяжки: хрома, марганца и кобальта – не более 0,1 мг/дм³; меди – не более 1,0 мг/дм³.

Экспериментальные исследования показали, что синтезированные глазурные покрытия обеих серий для всех исследованных составов обладают высокой устойчивостью к миграции бора, алюминия и хрома в модельные среды. Миграция бора в 1% раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и в водной вытяжке не обнаружена. Также не обнаружена миграция алюминия и хрома в водной вытяжке при 80 °С для всех испытуемых покрытий. Большинство цветных покрытий отвечает требованиям по миграции цинка, меди и кобальта в модельные среды. Вместе с тем, допустимым нормам по миграции цинка ко всем исследованным средам, а также кобальта не соответствуют покрытия, содержащие по 7 % Cr_2O_3 и CoO соответственно (рисунок 1).

Так, миграция цинка в 2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl составляет 0,228–0,632 мг/дм³, в 3 % растворе молочной

кислоты – 0,444–0,642 мг/дм³, в 2 % раствор лимонной кислоты – 0,275–0,265 мг/дм³ при содержании CuO в количестве 3 и 5 %.



Рост содержания CuO до 7 % приводит к повышению миграции

Рисунок – Зависимость миграции марганца (а), кобальта (б), меди (в) и хрома (г) от содержания соответствующих оксидов, вводимых 1 – при помоле, 2 – при варке фритт

цинка в 2 % раствор уксусной кислоты в количестве 1,953–5,740 мг/дм³, в 3 % раствор молочной кислоты – 5,420 – 7,533 мг/дм³, в 2 %-ном растворе лимонной кислоты 1,020–3,830 мг/дм³. Кобальт мигрирует в водную вытяжку при 80 °С при содержании 7 % CoO в покрытиях в количестве 0,216 – 0,441 мг/дм³. Миграция меди в водной вытяжке всех исследованных покрытий составляет от 0,345 до 0,793 мг/дм³, марганца – 0,015 – 0,028 мг/дм³, кобальта – 0,019 – 0,065 мг/дм³.

Миграция вредных веществ в модельные среды определяется структурными особенностями алюмоборосиликатной сетки синтезированных цветных глазурных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левицкий И. А. Глушенная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И. А. Левицкий [и др.] Стекло и керамика. 2016. – № 6. – С. 27–30.