

УДК 666.29

И. А. ЛЕВИЦКИЙ

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

Проведено комплексное исследование покрытий полученных на основе фритт прозрачных глазурей в оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержащих оксид меди(II) в количестве от 2,5 до 25,0 масс. %. Цвет покрытий характеризуется широкой цветовой гаммой от бирюзового до черно-серого и фактурой от зеркальной до матовой металлизированной, в зависимости от количества введенного оксида меди(II). Значения температурного коэффициента линейного расширения покрытий находятся в интервале $(56,9-61,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, термостойкость составляет 240–280 °С. Методом ИК-спектроскопии в глазурных покрытиях обнаружены структуры $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$. Глазурные покрытия рентгеноаморфны, однако при введении в состав глазурей оксида меди, в зависимости от количества добавки, могут образовываться кристаллические фазы тенорита CuO и куприта Cu_2O . Разработанные составы прошли испытание на соответствие требованиям, предъявляемым к изделиям, контактирующим с пищевыми продуктами. Выявлено наличие антимикробной активности опытных образцов в отношении штаммов *Escherichia Coli ATCC 8739* и *Staphylococcus aureus 5638*. Покрытия прошли промышленную апробацию на ОАО «Белхудождкерамика» (Республика Беларусь).

A comprehensive study of coatings obtained on the basis of frits of transparent glazes in $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ oxide system containing copper oxide(II) in amounts from 2.5 to 25.0 wt. % was carried out. The coatings were characterized by a wide range of colors from turquoise to black-gray and the texture from mirror to matt metallized, depending on the amount of copper(II) oxide introduced. The coatings were characterized by linear thermal expansion coefficient of $(56.9-61.1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ and the heat resistance of 240–280 °C. The presence of structures $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ and $[\text{BO}_3]$ was revealed by the method of IR spectroscopy in glaze coatings. Glaze coatings are X-ray amorphous, however, when copper oxide is added to the glaze, depending on the amount of the additive, crystalline phases of tenorite CuO and cuprite Cu_2O are detected. The developed compositions were tested for compliance with the requirements for products in contact with food. The presence of antimicrobial activity with respect to strains of *Escherichia Coli ATCC 8739* and *Staphylococcus aureus 5638* was revealed. The developed glazes stood industrial testing at JSC Belhudozhkeramika (Republic of Belarus).

Ключевые слова: фритта; глазурь; оксид меди; температурный коэффициент линейного расширения; микротвердость; фазовый состав; структура; антимикробная активность; пищевая среда.

Keywords: frit; glaze; copper oxide; linear thermal expansion coefficient; microhardness; phase composition; structure; antimicrobial activity; food environment.

Разнообразие составов керамических масс в производстве изделий бытового и хозяйственного назначения, при получении которых применяется местное полиминеральное сырье, требует создания широкого спектра глазурных покрытий, обладающих высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками.

В числе таких покрытий интерес исследователей вызывают медьсодержащие глазури различного назначения, разработка составов которых остается по-прежнему актуальной [1–3].

Цель исследования – синтез цветных медьсодержащих глазурей широкой цветовой гаммы и разнообразной фактуры (блестящей, полуматовой, матовой), обладающих требуемым уровнем свойств, включая допустимую миграцию вредных веществ в пищевые среды в процессе их контакта, а также антибактериальные свойства. Глазури предназначены для керамических майоликовых изделий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез цветных медьсодержащих глазурей осуществляли с использованием прозрачной алюмоборосиликатной фритты, полученной в оксидной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Содержание оксидов в ней варьировали в пределах, масс. %: Na_2O – 7,2–8,6; K_2O – 1,1–1,3; Al_2O_3 – 5,4–6,6; B_2O_3 – 11,4–14,1; SiO_2 – 71,3–73,00.

В качестве сырьевых составляющих для варки фритты прозрачной глазури использовали кварцевый песок ВС–030–В (ГОСТ 22531-77) Гомельского ГОКа, глинозем технический марки NO–105 (Германия), кальцинированную соду марки В (ГОСТ 5100-85), технический углекислый калий (поташ) (ГОСТ 10690-73), борную кислоту марки А (ГОСТ 18704-78), поставляемые из России.

Сырьевые составляющие, высушенные до влажности, не превышающей 1,0 масс. %, и измельченные до зерен, не превышающих 1,0 мм (прошедшие через сито № 1), взвешивали, перемешивали в течение 20 ± 1 мин и помещали в фарфоровые тигли для варки. Варку фритты глазури вели при 1410–1430 °С со скоростью подъема температуры 250 °С/ч. Полученный расплав, не имеющий газовых включений и зерен не проварившихся материалов, выливали в холодную воду с целью грануляции.

Установили, что фритта прозрачной глазури рентгеноаморфна. Температура размягчения составляет 680 °С. Кристаллизация фритты в интервале температур до 1200 °С отсутствует. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составляет $(56,4-57,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура растекания глазури составляет 980–1000 °С. Миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и при 80 °С отсутствует. Не происходит миграция бора в водной вытяжке при 80 °С. Покрытие не обладает антибактериальными свойствами. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие во фритте группировок $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, а также $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$.

В качестве окрашивающей добавки исследовали влияние CuO , количественное содержание которого составляло 5,0–25,0 масс. % (интервал введения добавки 2,5 масс. %). Добавку вводили при помолу фритты. В качестве мельничной добавки, обеспечивающей повышенную способность к размолу составляющих суспензии, ее лучшей адгезии к керамической основе, применяли глину огнеупорную «Веско-Гранитик» (Украина, ТУ У 14.2-00282049-003:207) – 10 масс. % и техническую калиевую селитру марки В (ГОСТ 19790-74) – 0,8 масс. %. Оба компонента вводили сверх 100 % составляющих компонентов.

Приготовление глазурной суспензии вели путем совместного помола синтезированной фритты, глины огнеупорной, технической калиевой селитры, а также оксида меди(II) в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сетке № 0056 (10858 отв./ см^2) в количестве 0,5–1,0 масс. %. Влажность глазурной суспензии составляла 43,0–45,0 масс. %, плотность, измеренная с помощью ареометра, – 1450–1470 кг/м^3 . Полученную суспензию наносили на керамическую основу, прошедшую утильный обжиг и имеющую водопоглощение 16–18 %, ТКЛР – $50,6 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Изделия, покрытые глазурной суспензией, обжигали в камерной электрической печи фирмы Netzsch (Германия) при температуре 980–1000 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 ч в окислительной среде.

Анализ свойств глазурных покрытий определяли в соответствии с методиками СТБ 841-2003.

ТКЛР образцов глазури измеряли на электронном dilatометре марки DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С с погрешностью $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

Блеск покрытий определяли с помощью блескомера ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона черного увиолевого стекла.

Цвет покрытий определяли по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д. И. Менделеева. Определение цветовых характеристик образцов осуществляли с использованием спектрофотометра PROSCAN 122 (Германия – Республика Беларусь). Относительные спектры отражения снимали в диапазоне длин волн 380–780 нм, используя источник излучения «В». По спектрам отражения, снятым с поверхности исследуемых образцов, рассчитывали координаты цвета. Затем по графику Международной комиссии по освещению определяли доминирующую длину волны λ_D и насыщенность (чистота) цвета S . Фотометрическая погрешность прибора при измерении коэффициента отражения нерассеивающих объектов не превышала 0,5 %. Погрешность установки для длины волны – 2 нм.

Полученные покрытия исследовали методами дифференциального термического анализа (ДТА), ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электронного микронзондового анализа, описанными применительно к глушеным глазурям в работе [4]. Там же указаны методики измерения микротвердости покрытий и исследования миграции из них вредных веществ.

Отметим, что согласно допустимому уровню миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и при 80 °С должна составлять 0,5 мг/дм³, в водную вытяжку (дистиллированную воду) при комнатной температуре – 0,5 мг/дм³. В водной вытяжке при 80 °С допускается содержание Al(III) в количестве 0,5 мг/дм³. Допустимая норма миграции меди в водной вытяжке при 80 °С составляет 1,0 мг/дм³.

Антимикробную активность изучали в соответствии с ИСО 22196–2011 по отношению к штаммам *Escherichia Coli ATCC 8739* и *Staphylococcus aureus 5638* в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные глазурные покрытия характеризуются высоким качеством и декоративными свойствами, разнообразным цветом, тоном, чистотой и яркостью, что отражено в табл. 1.

Таблица 1

Цветовые характеристики синтезированных медьсодержащих глазурей

Шифр глазури	Содержание CuO, %	Характеристика покрытий				
		Цвет	Блеск, %	Цветовой тон (λ_D), нм	Чистота (S) цвета, %	Яркость цвета, %
М–1	2,5	Бирюзовый	68	486	21	48
М–2	5,0	Серо-сине-зеленый	75	497	23	38
М–3	7,5	Зеленый	82	523	26	38
М–4	10,0	Зеленый	97	526	28	37
М–5	12,5	Зеленовато-черный	100	568	32	36
М–6	15,0	Черный	60	592	27	35
М–7	17,5	Черный	45	592	26	36
М–8	20,0	Черный	28	586	27	36
М–9	22,5	Черно-серый	15	591	26	31
М–10	25,0	Черно-серый	5	597	18	37

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о широкой цветовой гамме медьсодержащих глазурей, обусловленных содержанием CuO в их составе. При содержании CuO в количестве 12,5 масс. % и более наблюдается пленка иризации, что позволяет рассматривать ее как первую стадию кристаллизации. Количественное содержание CuO влияет также на изменение блеска покрытий от зеркальной поверхности до полуматовой и матовой, обеспечивающей эффект металлизации при содержании CuO 10,0 и более масс. % (рис. 1).

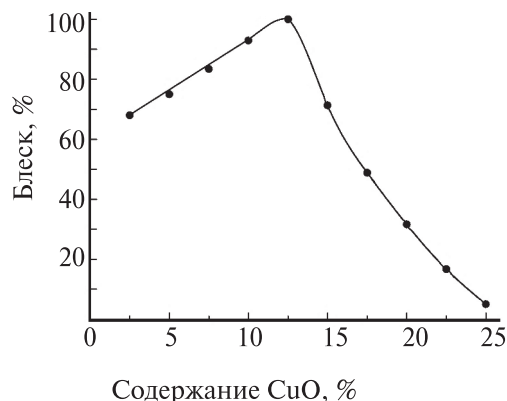


Рис. 1. Зависимость блеска глазурей от содержания CuO

При проведении ДТА глазурных составов (рис. 2) установлено наличие эндотермических эффектов в области температур 620–715 °С, обусловленных изменением теплоемкости образцов вследствие их размягчения. Оксид меди в составах исследованных глазурей, в количестве до 10,0 масс. %, действует как сильный пламень. Дальнейшее увеличение содержания оксида меди снижает температуру размягчения стекол в меньшей степени.

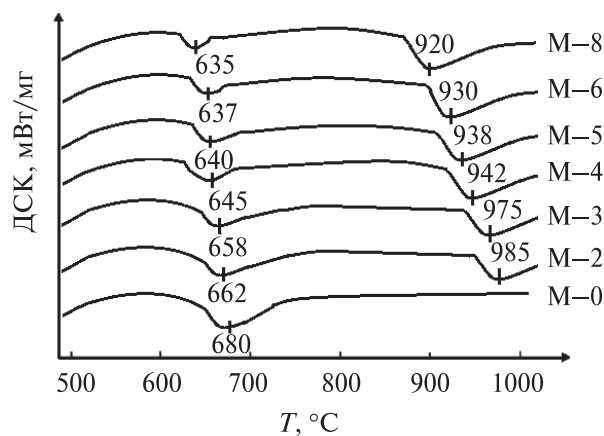
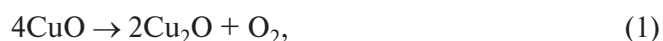


Рис. 2. Термограммы медьсодержащих глазурных покрытий

На термограммах всех глазурных составов присутствуют эндотермические пики с максимумами при 920–985 °С (см. рис. 2). Известно, что в воздушной среде при нормальном давлении оксид меди – тенорит [5] диссоциирует при температуре ~1000 °С по реакции



а затем, при медленном охлаждении, образуется эвтектическая смесь состава 32,0 масс. % CuO и 68,0 масс. % Cu₂O с температурой плавления 1080 °С [6]. Кроме того, в расплаве происходит диссоциация Cu₂O по реакции



с последующим плавлением меди [6]. Этим объясняется наличие эндотермических эффектов на термограммах глазурных стекол при температурах >920 °С. Следует отметить, что с ростом содержания количества CuO в составе глазурных покрытий температура плавления смещается в сторону более низких значений температур. Присутствие в глазури меди в различных степенях окисления объясняет изменение цветовых характеристик и блеска глазурных стекол.

Известно, что значения ТКЛР глазурных покрытий зависят главным образом от прочности связей между элементами структуры, силы их взаимодействия, плотности упаковки. Поскольку CuO сильный плавень, то его введение в состав глазури приводит к снижению вязкости расплава и росту значений ТКЛР, что иллюстрирует рис. 3, а.

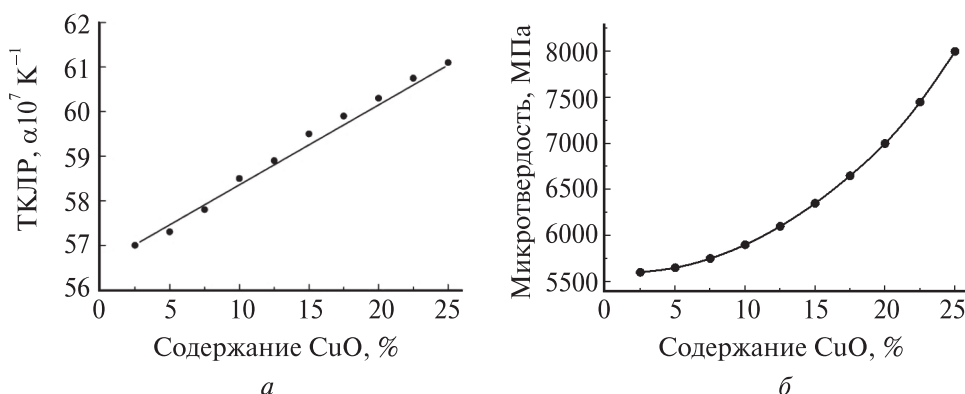


Рис. 3. Зависимости ТКЛР (а) и микротвердости (б) медьсодержащих глазурей от количественного содержания CuO

ТКЛР глазурной исходной фритты, используемой в исследованиях, составляет $56,9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Введение в нее оксида меди в количестве от 2,5 до 25,0 масс. % приводит к увеличению значений термического расширения от до $61,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3, б). Термостойкость глазурированных покрытий находится в интервале 240–280 °С и закономерно снижается с повышением значений ТКЛР. Столь значительная термостойкость изделий обусловлена интенсивным взаимодействием глазурного покрытия с керамической основой. Очевидно, образовавшиеся при обжиге керамической основы оксиды кальция, магния, за счет разложения карбонатов, в значительной степени растворяются в высоковязком расплаве глазури, обеспечивая формирование развитого промежуточного слоя, что влияет на физико-химические свойства покрытий.

Значения микротвердости медьсодержащих глазурей также возрастают с повышением содержания CuO и находятся в интервале 5896–8122 МПа (для исходного прозрачного покрытия – 5640 МПа), рис. 3, б.

На ИК-спектрах стекол присутствуют полосы поглощения в области 1400, 1066–1093, 800, 700 и 465 см^{-1} . Основная полоса поглощения наблюдается в области 1066–1093 см^{-1} , что соответствует наличию областей с ненарушенными связями Si-O-Si [7]. Некоторое смещение максимума основной полосы в низкочастотную область на спектрах покрытий может быть результатом изоморфного замещения части ионов кремния(IV) в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия(III). Колебаниям атомов в связях Si-O-Si отвечают также полосы поглощения при 680–720 см^{-1} и 400–500 см^{-1} . Полоса поглощения в области 800 см^{-1} указывает на возможность существования в каркасе глазурных стекол шестичленных колец из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Полосы поглощения с максимумами при 720, 790 и 810 см^{-1} могут быть вызваны расщеплением трижды вырожденных колебаний в группах $[\text{SiO}_4]$ [7]. Широкая полоса с максимумом при 1400–1420 см^{-1} относится к валентному асимметричному дважды вырожденному колебанию атомов в связи B-O треугольника $[\text{BO}_3]$ [8]. Полоса в области 700 см^{-1} соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям в этих же группах. Полосы поглощения, отвечающие трехкоординированному бору, отмечаются в области 1340–1350 см^{-1} [7]. О наличии групп $[\text{AlO}_4]$ свидетельствует полоса поглощения 797 см^{-1} .

Как и в случае глушеных глазурей, описанных в предыдущей публикации автора [4], в исследуемых медьсодержащих глазурях ионы бора находятся в двух координационных состояниях – $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$.

Полоса поглощения в области 696–699 см^{-1} может также относиться к связям Si-O-Si как второй тон валентных колебаний. Наличие полосы поглощения в областях 593 и 460–462 см^{-1} свидетельствует о деформационных колебаниях O-Si(Al)-O и O-Si-O соответственно [7].

Рост содержания оксида меди в глазурях приводит к уширению основных полос поглощения, что свидетельствует об увеличении степени разупорядоченности структуры этих покрытий.

Химическая устойчивость глушеных глазурей является одним из основных свойств, определяющих не только возможность применения таких стекол в качестве покрытий для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, но и позволяющих получать сведения об их структуре.

Выявлено, что медьсодержащие глазурные покрытия обладают высокой устойчивостью к миграции бора и алюминия в модельные среды. Миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты как при комнатной температуре, так и при 80 °C не обнаружена для всех покрытий. Требованиям по миграции меди в водную вытяжку при 80 °C соответствуют покрытия, содержащие оксид меди в количестве 2,5–15,0 масс. %. Дальнейшее увеличение содержания CuO ускоряет миграцию меди до значений 1,1–1,8 мг/дм^3 , что неприемлемо.

Производственные испытания покрытий составов М-3, М-5 прошли заводские испытания в условиях ОАО «Белхудожкерамика». Для полученных образцов изделий проведены контрольные испытания в аккредитованном центре ГУ «Минский городской центр гигиены и эпидемиологии», подтвердившие полученные нами результаты по миграции вредных веществ в модельные пищевые среды.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что глазурные покрытия, содержащие 2,5–7,5 масс. % CuO , рентгеноаморфны. В случае глазури, содержащих CuO в количестве 10,0 масс. %, выявлено наличие кристаллической фазы куприта, а при большем содержании оксида меди – кристаллической фазы теннорита. Методом электронного микронзондового анализа поверхности в отдельных точках глазурного покрытия получено подтверждение химического состава кристаллических образований.

При изучении методом СЭМ морфологии поверхности глазурных покрытий (рис. 4) выявлено наличие преимущественно таблитчатых кристаллов длиной от 22 до 120 мкм, шириной 6–10 мкм. Крупные кристаллы распределены равномерно по поверхности, промежутки между ними заполнены кристаллическими образованиями преимущественно дендритового и скелетного габитусов (длиной 0,2–0,6 мкм, шириной 0,5–1,3 мкм). Рост содержания оксида меди в глазури приводит как к количественному увеличению образований, так и к росту их размеров.

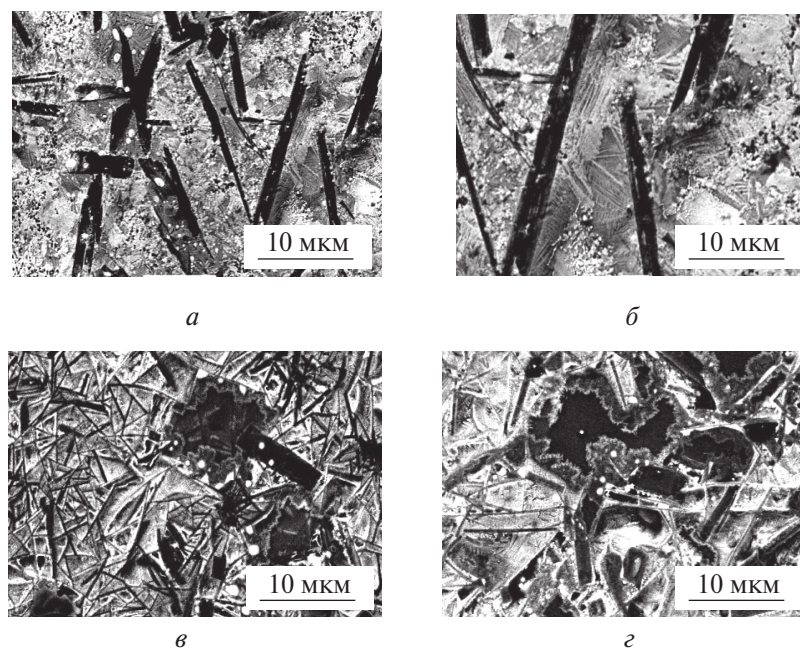


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий:
а – М-4; б – М-6; в – М-8; г – М-10 (см. табл. 1)

Ступенчатая термическая обработка покрытий с резким охлаждением в интервале температур 850–1000 °С покрытий позволила установить, что кристаллы тенорита растут преимущественно из расплава, обогащенного медьсодержащими составляющими. Не полностью расплавившиеся реликтовые зерна CuO являются зародышами кристаллизации.

Оценку антимикробной активности образцов глазурных покрытий М–4 и М–6 проводили в соответствии с ИСО 22196-2011 в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск). Результаты оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оценка антимикробной активности образцов глазурных покрытий М–6 и М–4

Тест-штамм	Контрольный образец		Опытный образец	Антибактериальная активность, $R = (V_t - V_0) - (A_1 - V_0)$	Достоверность результатов
	0 (V_0)	24 ч (V_t)	24 ч (A_1)		
Состав М–6					
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	4,18	3,56	0,81	2,75	0,05
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	4,28	3,52	1,09	2,33	0,04
Состав М–4					
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	4,19	3,22	1,16	2,06	0,04
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	4,31	3,66	1,09	2,57	0,05

По результатам анализа медьсодержащие глазури обеспечивают также высокие антибактериальные свойства в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены цветные медьсодержащие глазурные покрытия, полученные на основе фритты прозрачной алюмоборосиликатной глазури системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и оксида меди. Установлено, что покрытия отвечают требованиям СТБ 841-2003 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия» по физико-химическим и эксплуатационным свойствам после термообработки при температурах 980–1000 °С и выдержки при 1000 °С в течение 1,5 ч в окислительной среде.

Методом ИК-спектроскопии в глазурных покрытиях выявлено наличие структур $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$.

Показано, что глазурные покрытия рентгеноаморфны, однако, при введении в состав глазури оксида меди, в зависимости от количества добавки в глазурих появляются кристаллические фазы тенорита CuO и куприта Cu_2O .

Установлено, что наличие в глазури меди в различных степенях окисления объясняет изменение цветовых характеристик и блеска глазурных стекол. Цвет покрытий изменяется от бирюзового до зеленого, затем до черного и черно-серого. Бирюзовая и зеленая окраска покрытий обеспечивается за счет образования в глазурном стекле куприта при содержании CuO от 2,5 до 5,0 масс. %, далее окраска переходит в зеленую за счет роста количества формирующегося куприта. Дальнейшее изменение окраски до черной и черно-серой обусловлено плавлением Cu_2O и CuO и кристаллизацией из расплава тенорита. Это отмечается в интервале содержания CuO 12,5–25,0 масс. %.

Медьсодержащие глазури обеспечивают также высокие антибактериальные свойства в отношении тест-штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Линдинь Л. Ф., Штейнс И. Ф. Глазури на основе боратов меди // Неорганические стекла, покрытия и материалы : сб. ст. Рига, 1983. С. 87–92.
2. Page K. Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections / K. Page, M. Wilson, I. P. Parkin // J. Materials Chem. 2009. Vol. 19. P. 3819–3831.
3. Siligardi C., Montecchi M., Montorsi M., Pasquali L. Lead Free Cu-Containing Frit for Modern Metallic Glaze // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92, № 11. P. 2784–2790.
4. Левицкий И. А., Шиманская А. Н. Глушеные глазури с пониженной миграцией вредных веществ при контакте с пищевыми продуктами // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск : БГУ, 2018. Вып. 14. С. 34–44.
5. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М. : Госхимиздат, 1961.
6. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина В. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л. : Недра. 1974. С. 182–187.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М. : МГУ, 1976.
8. Никомото К. Инфракрасные спектры силикатов. М. : Мир, 1966.

Поступила в редакцию 13.09.2019