

И.А. Левицкий, Е.И. Шнигир

ЦВЕТНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ

Синтезированы цветные глазурные покрытия, окрашенные оксидами меди, хрома, марганца и кобальта, путем введения их при варке фритт, а также при помоле. Проведена визуальная оценка качества глазурных покрытий. Установлены зависимости блеска, микротвердости и температурного коэффициента линейного расширения от количества введенных красящих оксидов. Определены значения миграции вредных веществ из синтезированных глазурных покрытий в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости. Установлена зависимость миграции вредных веществ от содержания красящих оксидов.

Ключевые слова: глушенная глазурь, фритта, миграция вредных веществ, температурный коэффициент линейного расширения, микротвердость.

I.A. Levitsky, E.I. Shnigir

COLORED GLAZES FOR MAYOLIC PRODUCTS CONTACTING FOOD PRODUCTS

Synthesized colored glaze coatings painted with oxides of copper, chromium, manganese and cobalt, by introducing them when cooking frits, as well as during grinding. Conducted a visual assessment of the quality of glaze coatings. The dependences of the brightness, microhardness, and temperature coefficient of linear expansion on the number of colored oxides introduced are established. The values of the migration of harmful substances from the synthesized glaze coatings to model environments simulating food liquids have been determined. The dependence of the migration of harmful substances on the content of coloring oxides has been established.

Keywords: jammed glaze, Frit, migration of harmful substances, temperature coefficient of linear expansion, microhardness.

Бытовая посуда, используемая для приготовления, потребления и хранения пищевых продуктов, не должна ухудшать их качество и выделять вредные для здоровья человека вещества при контакте с ними. Под воздействием пищевых сред из покрытий могут выделяться токсичные элементы (свинец, кадмий, алюминий), а также микроэлементы – цинк, барий, хром, бор, кобальт, медь и др.

Объектом исследования являются цветные глазури, окрашенные оксидами переменной валентности (меди, хрома, марганца

и кобальта), полученные на основе фритты Н5, синтезированной специалистами кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета [1, 2].

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 жидкости.

Синтез фритт для получения цветных глазурей проводился путем сплавления шихт глазури Н5 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.

Исследование включало изучение декоративно-эстетических характеристик покрытий, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), фазового состава, температур фазовых переходов, а также микротвердости. Блеск глазурных покрытий измерялся на фотоэлектронном 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 уста-

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

новке D8 ADVANCE Bruker 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 Mn_2O_3 вводились при варке фритт. Причем покрытия с CuO и Mn_2O_3 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.

Рост содержания красящих оксидов в составе глазури обеих серий приводил к изменению значений температурного коэффициента линейного расширения. Так, введение 3, 5 и 7 % Cr_2O_3 приводило к существенному росту значений ТКЛР: 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 значения ТКЛР и они составляли $(55,2-53,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При введении этих же количеств CoO значения ТКЛР 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 [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$]. 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.

В настоящее время действуют гигиенические нормативы содержания наиболее опасных веществ в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами. Они регламентируются СанПиП 13-3 РБ 2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами» и ГН 2.3.3.972–00 «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами». Согласно допустимому уровню миграция бора в 1%-ный 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. Допускается миграция алюминия в водную вытяжку при 80 °С в количестве 0,5 мг/дм³. Допустимая норма миграции цинка в 2%-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl, в 3%-ный раствор молочной кислоты и 2%-ный раствор лимонной кислоты – не более 1,0 мг/дм³ для каждой из модельных сред. Миграция тяжелых металлов должна не превышать в водные вытяжки для 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%-ный 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 % Cr₂O₃ и CoO соответственно.

Так, миграция цинка в 2%-ный раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl, составляет 0,228–0,632 мг/дм³, в 3%-ный раствор молочной кислоты – 0,444–0,642 мг/дм³, в 2%-ный раствор лимонной кислоты – 0,275–0,265 мг/дм³ при содержании CuO в количестве 3 и 5 %. Рост содержания CuO до 7 % приводит к повы-

шению миграции цинка в 2%-ный раствор уксусной кислоты в количестве 1,953–5,740 мг/дм³, в 3%-ный раствор молочной кислоты – 5,420–7,533 мг/дм³, в 2%-ный раствор лимонной кислоты 1,020–3,830 мг/дм³ [3]. 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.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что формируются качественные глушеные глазурные покрытия с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик и физико-химических свойств. Разработанные составы глазурных покрытий обеих серий прошли испытания в Минском городском центре гигиены и эпидемиологии, которые показали, что миграция вредных веществ отсутствует у большинства глазурных покрытий. Не соответствуют допустимым нормам по миграции цинка ко всем исследованным средам, а также кобальта покрытия, содержащие по 7 % Cr₂O₃ и CoO.

Список литературы

1. Глушеная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И.А. Левицкий [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 6. – С. 27–30.
2. Левицкий И.А., Шиманская А.Н. Глушеные глазури с пониженной миграцией вредных веществ при контакте с пищевыми продуктами // Свиридовские чтения: сб. ст. – Вып. 14. – С. 34–44.
3. Битель И.С., Левицкий И.А., Заяц Н.И. Миграция вредных веществ из цветных глазурных покрытий в модельную среду // Стекло и керамика. – 2007. – № 6. – С. 19–23.

Об авторах

Левицкий Иван Адамович (Минск, Республика Беларусь) – доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: levitskii@belstu.by.

Шнигир Евгений Игоревич (Минск, Республика Беларусь) – магистрант кафедры технологии стекла и керамики, Белорусский государственный технологический университет, e-mail: evgenii_shnigir@mail.ru.