

УДК 666.295.7

И. А. ЛЕВИЦКИЙ,  
А. Н. ШИМАНСКАЯ**ГЛУШЕННЫЕ ГЛАЗУРИ С ПОНИЖЕННОЙ  
МИГРАЦИЕЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ  
ПРИ КОНТАКТЕ С ПИЩЕВЫМИ ПРОДУКТАМИ***Белорусский государственный  
технологический университет, Минск, Беларусь*

Приведены результаты синтеза и комплексного исследования глушеных стеклокристаллических глазурных покрытий для керамических изделий, контактирующих с пищевыми продуктами. Синтез фритт глазурей осуществлен в оксидной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  при температуре 1420–1450 °С. Полученные с использованием синтезированных фритт глазурные покрытия наносили на керамическую основу и подвергали обжигу при  $980 \pm 5$  и  $1080 \pm 5$  °С с выдержкой при максимальной температуре 1,0 и 1,5 ч. Покрытия характеризовались высокой декоративностью, блеск глазурей составил 54–80 %, белизна – 65–85 %, температурный коэффициент линейного расширения –  $(50,3-53,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , термостойкость – 150–210 °С. Структурными группировками, присутствующими в глазурях, являются  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{BO}_4]$  и  $[\text{BO}_3]$ . Основная кристаллическая фаза в покрытиях, синтезированных при указанных температурно-временных режимах, – циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ). В глазурях, обожженных при  $1080 \pm 5$  °С, установлено наличие андалузита ( $\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ ). Разработанные глазури внедрены в производство на ОАО «Белхудожкерамика» (Республика Беларусь).

The results of synthesis and comprehensive study of the opacified glass ceramic glazed coatings for ceramic goods which are in the contact with food are presented. The frits of glazes were synthesized in the oxide system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  at a temperature of 1420–1450 °С. The glaze coatings obtained with the use of synthesized frits were applied to the ceramic base and fired at  $980 \pm 5$  and  $1080 \pm 5$  °С with the treatment at maximal temperature for 1.0 and 1.5 h. The coatings were characterized by high decorative effect, luster of the glazes fell into the range of 54–80 %, whiteness of 65–85 %, linear thermal expansion coefficient of  $(50.3-53.0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , heat resistance of 150–210 °С. Structural units presented in glazes were  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{BO}_4]$  and  $[\text{BO}_3]$ . The main crystalline phase in coatings synthesized under the indicated temperature-time regimes was zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ). The presence of andalusite ( $\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ ) was also established in the coatings fired at  $1080 \pm 5$  °С. The developed glazes were introduced into production at JSC Belhudozhkeramika (Republic of Belarus).

*Ключевые слова:* глушенная глазурь; фриттование; миграция; пищевой продукт; температурный коэффициент линейного расширения; микротвердость; фазовый состав; структура; циркон; андалузит.

*Keywords:* opacified glaze; fritting; migration; food product; linear thermal expansion coefficient; microhardness; phase composition; structure; zircon; andalusite.

Актуальность исследований в области синтеза легкоплавких глазурных покрытий для керамических изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, диктуется повышением требований к качеству керамических изделий, используемых для приготовления и хранения пищи. Ранее нами проведены исследования по синтезу прозрачных и цветных глазурей [1–3], обеспечивающих соответствие действующим нормативам по миграции вредных веществ.

Цель данного исследования – синтез глушеных стеклокристаллических глазурных покрытий для керамических изделий бытового назначения. К элементам, выделяющимся из данного типа покрытий, относятся бор, алюминий и цинк.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез белых глушеных глазурей осуществлялся в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  (рис. 1). Содержание оксидов варьировали в следующих пределах, масс. %:  $\text{SiO}_2 - 55,0-59,0$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 12,0-16,0$ ;  $\text{ZnO} - 4,0-8,0$ . Шаг варьирования составил 1,0 %. Остальные оксиды вводили в неизменном количестве, масс. %:  $\text{R}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) - 8,0$ ;  $\text{CaO} - 5,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,0$ ;  $\text{ZrO}_2 - 6,0$ .

В качестве сырьевых материалов для варки глазурных фритт применяли песок кварцевый марки ВС-030-В Гомельского ГОКа (ГОСТ 22551–77), глинозем технический марки NO-105 (Германия), калий углекислый технический (поташ) сорт 1 (ГОСТ 10690–73), соду кальцинированную марки В (ГОСТ 5100–85), кислоту борную марки А (ГОСТ 18704–78), белила цинковые марки БЦОМ (ГОСТ 202–84), мел, химически осажденный, сорт 1 (ГОСТ 8253–79) и силикат циркония марки КПЦ-45 (ТУ У 14–10–015–98).

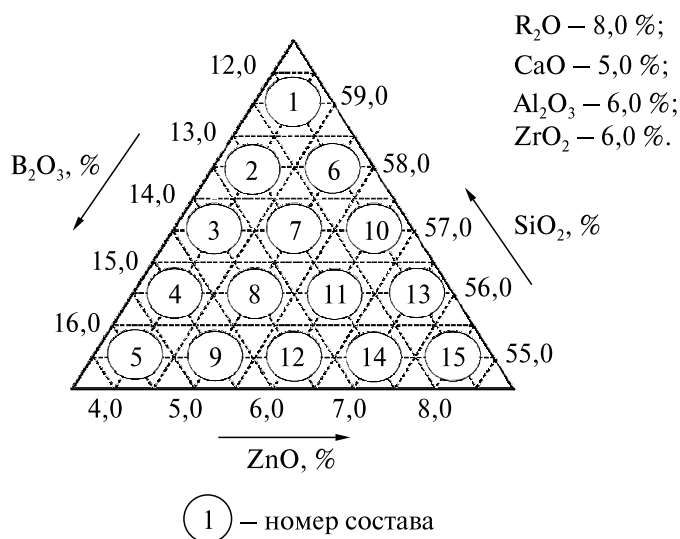


Рис. 1. Составы синтезированных глазурных фритт

Сырьевые компоненты высушивали до влажности не более 1,0 масс. %, измельчали до прохождения через сито № 1 (51 отв./см<sup>2</sup>), а затем взвешивали согласно рецептуре, тщательно перемешивали в течение  $20 \pm 1$  мин и помещали в фарфоровые тигли для варки. Варку фритт осуществляли в газопламенной печи лаборатории высокотемпературного синтеза БГТУ при максимальной температуре 1420–1450 °С с выдержкой 1,5–2,0 ч до полного провара по пробе на нить, которая не имела узелков и газовых включений. Подъем температуры вели со скоростью 200 °С/ч. Полученный расплав выливали в холодную воду (15–17 °С) для грануляции, после чего гранулят высушивали в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5$  °С до влажности не более 1,5 масс. %.

Кристаллизационную способность синтезированных фритт исследовали методом термической обработки в градиентной электрической печи в интервале температур 500–1100 °С. После выдержки образцов фритт в течение 1 ч определяли характер и температурные интервалы происходящих процессов, включая наличие опалесценции, глушения, начала оплавления граней, деформации и плавления. Погрешность определения температуры составила  $\pm 5$  °С.

Приготовление глазурного шликера осуществляли путем совместного мокрого помола синтезированных фритт, огнеупорной глины марки Веско-Гранитик (Украина, ТУ У 14.2–00282049–003–2007) и селитры калиевой технической марки Б (ГОСТ 19790–74) в соотношении 1 : 0,13 : 0,008 соответственно в микрошаровой мельнице марки Speedy-1 (Италия) до остатка на сетке № 0056 (10858 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,20–0,25 %. Влажность глазурного шликера составляла 45,0–47,0 масс. %, плотность по ареометру – 1470–1500 кг/м<sup>3</sup>. Полученные суспензии наносили на полуфабрикат керамических изделий, прошедших утильный обжиг при температуре 960–980 °С, методом полива и пульверизации. Использовали черепок керамических изделий следующего состава, %: глина месторождения «Гайдуковка» (Минская область) – 70,0; огнеупорная глина марки Веско-Гранитик (Украина, ТУ У 14.2–00282049–003–2007) – 10,0; каолин просяновский марки КС-1 (Украина, ТУ У 21–533–2001) – 10,0; базальт ровенский (Украина, ТУ У 14.2–24360789–002–2003) – 10,0. Водопоглощение керамической основы составляло 18–20 %, ТКЛР –  $50,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Заглазурованные изделия подвергали обжигу в камерной электрической печи фирмы Netzsch (Германия) при  $980 \pm 5$  и  $1080 \pm 5$  °С с выдержкой при максимальной температуре 1,0 и 1,5 ч.

Основные характеристики полученных глазурных покрытий и их термостойкость исследовали по методикам СТБ 841–2003.

Блеск и белизну покрытий изучали на фотоэлектрическом блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона при определении блеска черного увиолевого стекла, белизны – баритовой пластинки. Погрешность измерения составляла  $\pm 1$  %.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) опытных образцов глазури измеряли на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С при записи показаний индикатора часового типа. Погрешность измерения  $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Микротвердость глазурных покрытий определяли на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), осуществляющем автоматический расчет значений данного показателя по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании в образец квадратной алмазной пирамидки с углом между гранями  $136^\circ$ . Погрешность определения  $\pm 1\%$ .

Дифференциально-термический анализ проводили с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF фирмы Mettler Toledo Instruments (Швейцария) при скорости подъема температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , массе навески  $1,0\text{ г}$  и чувствительности  $1/10$ . Погрешность определения температуры составляла  $\pm 2^\circ\text{C}$ , потери массы –  $\pm 1\%$ .

Исследование инфракрасных спектров поглощения синтезированных фритт осуществляли на спектрофотометре Specord-IR-75 (Германия) в области частот  $250\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Образцы для анализа готовили в виде дисков, спрессованных из смеси порошкообразного бромиды калия и исследуемых порошкообразных фритт, взятых в соотношении (1 : 300) соответственно. Погрешность измерений составляла  $\pm 0,2\%$ .

Рентгенограммы полученных глазурных покрытий снимали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Излучение –  $\text{CuK}_\alpha$ , детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производили в диапазоне углов  $2\theta\ 5\text{--}80^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$  и накоплением импульсов в шаге в течение  $2\text{ с}$ . Для идентификации кристаллических фаз использовали международную картотеку Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2003 и программное обеспечение Diffrac Plus фирмы Bruker.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Изображения получены с реальной поверхности покрытий при увеличении в  $100\text{--}1000$  крат.

Исследования миграции вредных веществ проводили в соответствии с СанПиП 13–3 РБ 2014 «Требования к миграции химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», ГН «Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», утвержденными постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 30.12.2014 № 119, МВИ МН 3057–2008, а также Инструкцией № 2.3.3.10–15–64–2005, ГОСТ 24295–80 и СТБ ГОСТР 51309–2001.

Согласно допустимому уровню миграция бора в  $1\%$  раствор уксусной кислоты при комнатной температуре и при  $80^\circ\text{C}$  должна составлять  $0,5\text{ мг}/\text{дм}^3$ , в водную вытяжку (дистиллированную воду) при комнатной температуре –  $0,5\text{ мг}/\text{дм}^3$ . В водной вытяжке при  $80^\circ\text{C}$  допускается содержание ионов алюминия в количестве  $0,5\text{ мг}/\text{дм}^3$ . Допустимая норма миграции цинка в  $2\%$  раствор уксусной кислоты, содержащей  $2\%$  NaCl, в  $3\%$  раствор молочной кислоты и  $2\%$  раствор лимонной кислоты – не более  $1,0\text{ мг}/\text{дм}^3$  для каждой из модельных сред.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в исследуемой системе (см. рис. 1) образуются качественные прозрачные гомогенные фритты. Полученные при варке расплавы характеризуются отсутствием дефектов по пробе на нить, обладают достаточной для выработки вязкостью, хорошо гранулируются. Следует отметить, что увеличение содержания  $V_2O_3$  в составах стекол обеспечивает закономерное снижение температуры варки глазурных фритт.

При изучении кристаллизационной способности образцов стеклогранулята установлено образование кристаллизационной пленки в области температур 610–700 °С. Температура оплавления образцов составила 900–950 °С. На кривых дифференциально-термического анализа синтезированных фритт (рис. 2) наблюдаются эндотермические эффекты в области температур 610–660 °С, которые обусловлены изменением теплоемкости стекол при их размягчении. Экзотермические эффекты в температурном интервале 950–995 °С связаны с процессами кристаллизации стеклофритт. Установлено, что температура размягчения образцов определяется в основном содержанием  $V_2O_3$  и закономерно снижается с ростом количества оксида бора(III), введенного взамен  $SiO_2$ , что находится в прямой зависимости от прочности связи между ионами. Кроме того, с повышением содержания  $SiO_2$  увеличивается степень полимеризации структурного каркаса из тетраэдров  $[SiO_4]$ , что также способствует повышению стойкости стекол к температурному воздействию. Температура кристаллизации исследованных фритт заметно снижается при увеличении содержания  $ZnO$  и  $V_2O_3$ , введенных взамен  $SiO_2$ .

Все исследованные фритты являлись рентгеноаморфными. Электронная микроскопия не выявила наличия каких-либо образований в их структуре.

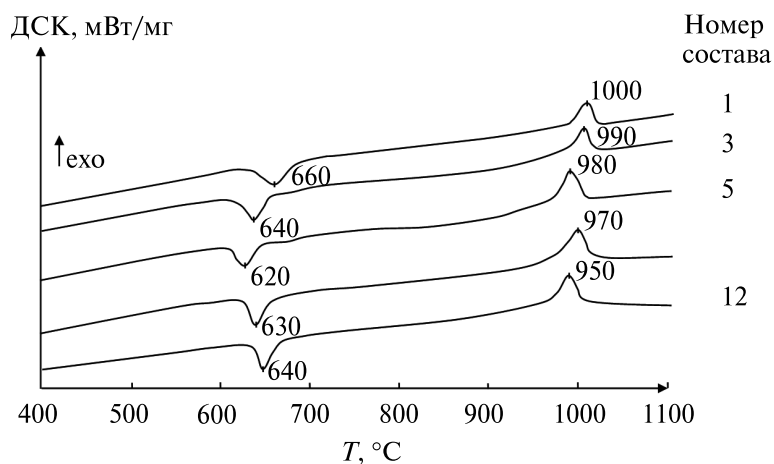


Рис. 2. Термограммы стеклофритт

После обжига глазурованных изделий проводили оценку качества покрытий, а также исследовали их физико-химические свойства: степень глушения, белизну, блеск, укрывистость, растекаемость и др.

Все глазурные покрытия отличаются высокой степенью глушения, белизной и хорошей укрывистостью. Эти показатели определяли количеством введенных оксидов-глушителей –  $ZrO_2$  и  $ZnO$ . Значения блеска глазурных покрытий, обожженных при  $980 \pm 5^\circ C$  с выдержкой при максимальной температуре 1,0 ч, находятся в интервале 52–78 % и возрастают с повышением количества  $ZnO$  и  $B_2O_3$ . Увеличение продолжительности выдержки при данной температуре до 1,5 ч приводит к незначительному повышению блеска до 54–79 %. При термообработке изделий при температуре  $1080 \pm 5^\circ C$  с выдержкой в течение 1,0 ч значения блеска составляют 54–80 %, а при увеличении выдержки до 1,5 ч – 58–82 %.

Зависимость значений белизны глазурей от температуры и продолжительности обжига изделий носит аналогичный характер. Так, при температуре обжига  $980 \pm 5^\circ C$  и выдержке 1,0 ч данный показатель варьируется в пределах 65–72 %, а при увеличении продолжительности выдержки до 1,5 ч – 67–78 %. Увеличение температуры термообработки изделий до  $1080 \pm 5^\circ C$  способствует повышению белизны до 68–82 % и 78–85 % при выдержке 1,0 ч и 1,5 ч соответственно.

Температурный коэффициент линейного расширения является одной из важнейших характеристик глазурного покрытия, и его значения практически мало зависят от температуры обжига и продолжительности выдержки при максимальной температуре и составляют  $(50,3–53,0) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Замена  $SiO_2$  на  $ZnO$  в составах глазурей приводит к повышению значений ТКЛР, что иллюстрирует рис. 3, а.

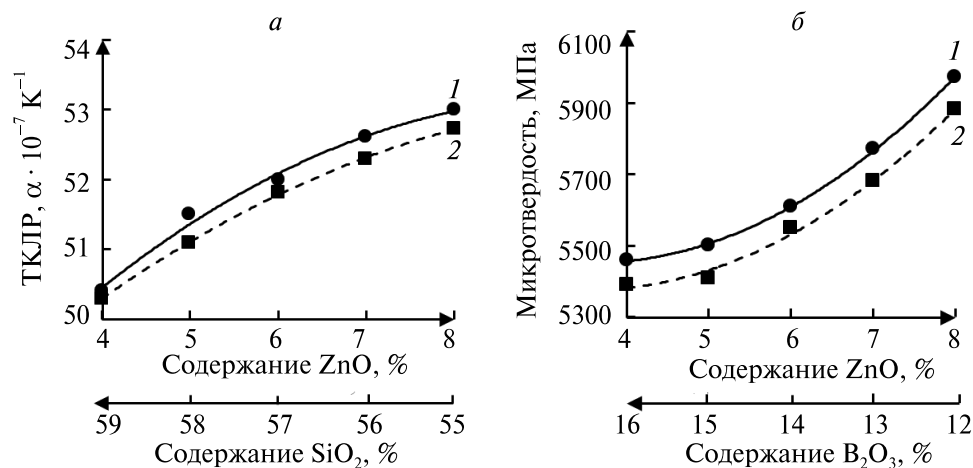


Рис. 3. Зависимости ТКЛР (а) и микротвердости (б) глазурных покрытий от содержания  $ZnO$ , обожженных при температурах,  $^\circ C$ :  
1 –  $1080 \pm 5^\circ C$  и 2 –  $980 \pm 5^\circ C$  с выдержкой 1,5 ч

Термостойкость синтезированных глазурных покрытий находится в интервале 150–210 °С и зависит от значений ТКЛР.

Значения микротвердости глазурных покрытий также обусловлены температурно-временными режимами обжига. Покрытия, сформированные при температуре  $980 \pm 5$  °С с выдержкой 1,0 ч, характеризуются микротвердостью 5390–5810 МПа, с повышением продолжительности выдержки до 1,5 ч значения данного показателя несколько возрастают – до 5450–5880 МПа. При увеличении температуры термообработки до  $1080 \pm 5$  °С микротвердость глазурей при выдержке 1,0 и 1,5 ч составляет 5410–5890 и 5460–5970 МПа соответственно. Зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания ZnO, введенного взамен  $V_2O_5$ , приведена на рис. 3, б.

На ИК-спектрах глазурей отмечается наличие полос поглощения в области 1408–1409, 1070–1074, 797, 696–699, 593 и 460–462  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Основная полоса поглощения 1070–1074  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям высокополяризованных групп из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , занимающих промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами [4]. Некоторое смещение максимума основной полосы в высокочастотную область на спектрах стекол может быть результатом изоморфного замещения части ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия. Это свидетельствует о повышении связности каркаса стекол и объясняет снижение их ТКЛР, а также значений микротвердости глазурей.

О наличии групп  $[\text{AlO}_4]$  свидетельствует полоса поглощения 797  $\text{см}^{-1}$ . Как известно, группа  $[\text{AlO}_4]$  вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд по сравнению с группой  $[\text{SiO}_4]$ . Компенсации зарядов способствует образование комплексов  $[(\text{AlO}_4)^{5-}\text{Na}^+]^{4-}$  с ионами щелочных металлов, входящих в структурную сетку глазури.

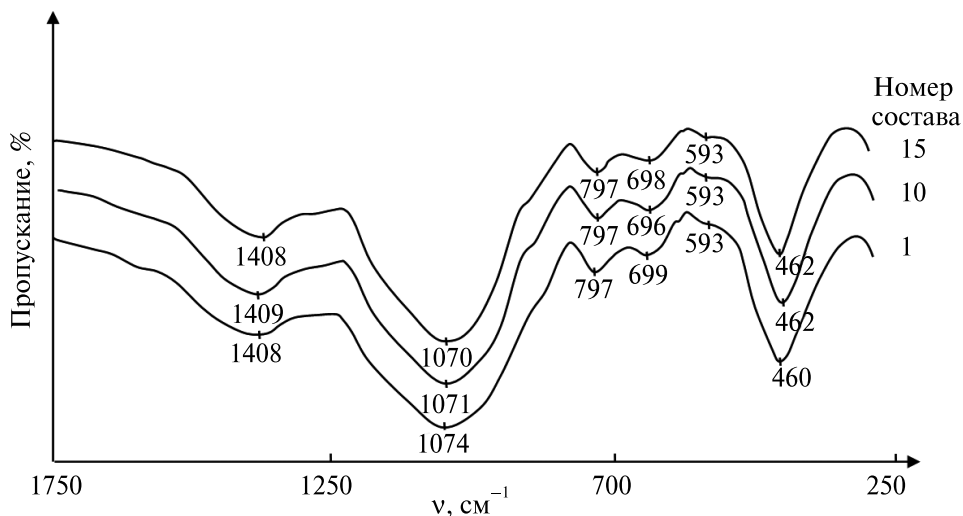


Рис. 4. ИК-спектры глазурей, синтезированных при температуре  $1080 \pm 5$  °С

Согласно данным А. А. Аппена [5], при функции молярного соотношения  $\Psi = (R_2O-Al_2O_3)/B_2O_3$ , составляющей от 1/3 до 1, что наблюдается в данных глазурях, ионы бора находятся в двух координационных состояниях –  $[BO_3]$  и  $[BO_4]$ . Полоса поглощения с максимумом при 1408–1409  $cm^{-1}$  [6] подтверждает существование групп  $[BO_3]$ , которые улучшают растекаемость глазурей и повышают их плавкость. Интенсивность полосы поглощения в областях 696–699  $cm^{-1}$ , отражающая деформационные колебания связей  $B(III)-O-B(III)$ , и 1408–1409  $cm^{-1}$  практически не изменяется при повышении содержания оксида бора в составе фритта, следовательно, можно предположить, что увеличивается количество групп  $[BO_4]$ .

Полоса поглощения в области 696–699  $cm^{-1}$  может также относиться к связям  $Si-O-Si$  (второй тон валентных колебаний). Наличие полосы поглощения в областях 593 и 460–462  $cm^{-1}$  свидетельствует о деформационных колебаниях  $O-Si(Al)-O$  и  $O-Si-O$  соответственно [4].

Установлено, что температура начала размягчения исследованных глазурных композиций колеблется от 620 до 660  $^{\circ}C$  (см. рис. 2), повышаясь с увеличением содержания в их составе  $SiO_2$  и снижаясь при росте количества  $B_2O_3$ , что находится в прямой зависимости от прочности связей между ионами. В тройной координации бор образует плоские равносторонние треугольники, которые соединяются вершинами в бороксольные кольца [7]. Наличие слабых молекулярных связей между бороксольными кольцами объясняет, почему, несмотря на высокую прочность связи  $B-O$ , сравнимую с  $Si-O$ , глазурь имеет более низкую температуру плавления.

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.

Экспериментальные данные показали, что синтезированные глазурные покрытия обладают высокой устойчивостью к миграции бора, алюминия и цинка в модельные среды. Миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты при комнатной температуре не обнаружена, а при 80  $^{\circ}C$  наблюдается в незначительных количествах, составляющих 0,01–0,02  $mg/dm^3$  для составов 5 и 9 (см. рис. 1), полученных при обоих температурно-временных режимах обжига. Следует отметить, что данные составы включают  $B_2O_3$  в максимальном для исследованной области количестве 15 и 16 масс. %. Бор мигрирует в водную вытяжку в количестве 0,01  $mg/dm^3$  только из покрытия 5, обожженного при  $980 \pm 5$   $^{\circ}C$  с выдержкой 1,0 ч. Миграции алюминия в водную вытяжку при 80  $^{\circ}C$  не обнаружена для всех покрытий.

Определено, что цинк мигрирует из покрытий, термообработанных при  $980 \pm 5$   $^{\circ}C$  с выдержкой 1,0 ч, в 2 % раствор уксусной кислоты, содержащий 2 %  $NaCl$ , в количестве 0,147–0,650  $mg/dm^3$ , в 3 % раствор молочной кислоты – 0,327–0,840  $mg/dm^3$ , в 2 % раствор лимонной кислоты – 0,210–0,665  $mg/dm^3$ . Концентрация  $Zn$ , переходящего из глазурей, синтезированных при температуре  $1080 \pm 5$   $^{\circ}C$  с выдержкой 1,0 ч, в 2 % растворе уксусной кислоты, содержащем



2 % NaCl, находится в пределах 0,136–0,640 мг/дм<sup>3</sup>, в 3 % растворе молочной кислоты – 0,309–0,817 мг/дм<sup>3</sup>, в 2 % растворе лимонной кислоты – 0,202–0,644 мг/дм<sup>3</sup>. Количественные значения миграции цинка во все модельные среды с ростом содержания ZnO, введенного взамен SiO<sub>2</sub>, а также в зависимости от температуры обжига с выдержкой при максимальной температуре 1,0 ч представлены на рис. 5. Увеличение продолжительности выдержки покрытий при максимальной температуре до 1,5 ч снижает значение миграции.

Для проверки достоверности значений миграции вредных веществ в модельные среды нами проведены испытания разработанных составов глазурей в условиях ОАО «Белхудожкерамика». Образцы полых керамических изделий глазуровали разработанными составами с последующим обжигом в камерных электрических печах при  $980 \pm 5^\circ\text{C}$  и  $1080 \pm 5^\circ\text{C}$  и выдержкой при максимальной температуре 1,0 ч. Полученные изделия характеризовались качественным покрытием белого цвета, хорошей укрупистостью и сильным блеском. Дефекты глазурей в виде наколов, сборки и другие отсутствовали.

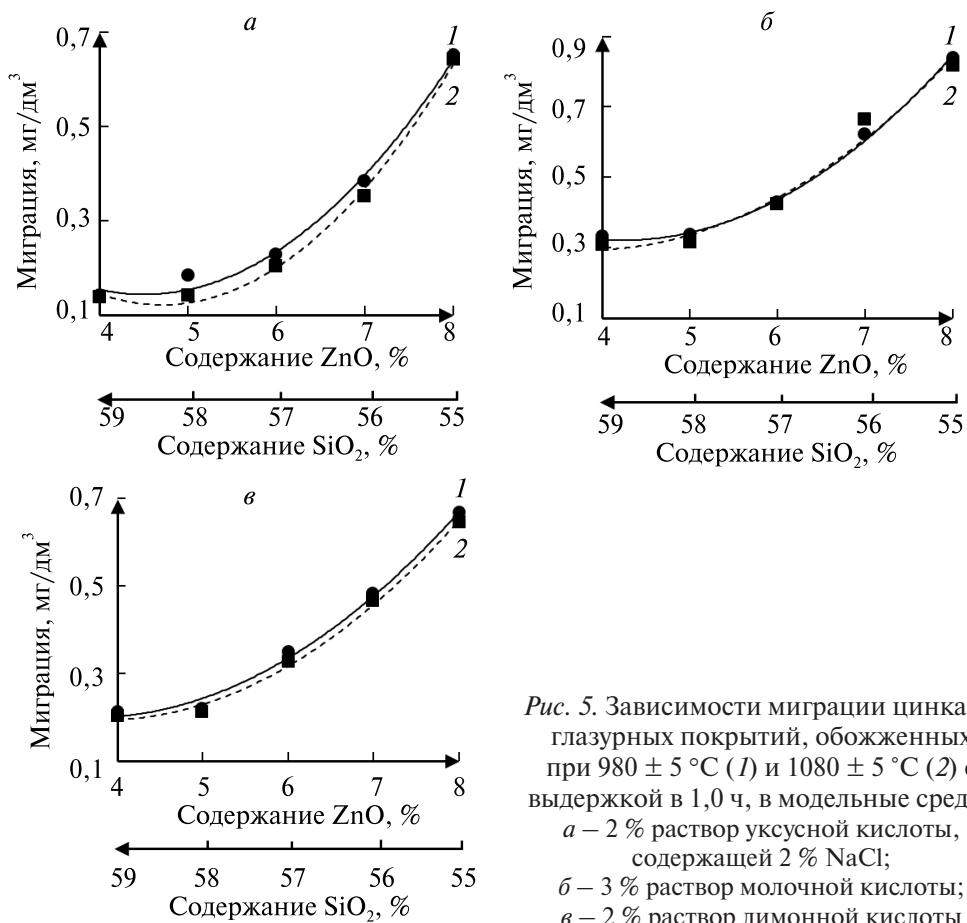


Рис. 5. Зависимости миграции цинка из глазурных покрытий, обожженных при  $980 \pm 5^\circ\text{C}$  (1) и  $1080 \pm 5^\circ\text{C}$  (2) с выдержкой в 1,0 ч, в модельные среды: а – 2 % раствор уксусной кислоты, содержащей 2 % NaCl; б – 3 % раствор молочной кислоты; в – 2 % раствор лимонной кислоты

Синтезированные образцы выборочно, включая крайние в ряду (см. рис. 1), были переданы на контрольные испытания в аккредитованный центр ГУ «Минский городской центр гигиены и эпидемиологии». Контрольные испытания 7 образцов показали, что миграция бора в 1 % раствор уксусной кислоты и дистиллированную воду при 80 °С не происходит, отсутствует также миграция алюминия в водную вытяжку при 80 °С. Согласно испытаниям концентрация цинка в покрытиях, обожженных при  $980 \pm 5$  °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,0 ч, находится в пределах допустимых нормативных значений. В случае 2 % раствора уксусной кислоты, содержащего 2 % NaCl, концентрация находится в пределах 0,141–0,646 мг/дм<sup>3</sup>, в случае 3 % раствора молочной кислоты – 0,329–0,838 мг/дм<sup>3</sup> и 2 % раствора лимонной кислоты – 0,213–0,663 мг/дм<sup>3</sup>. Расхождение между проведенными лабораторными и контрольными определениями не превышает  $\pm 3$  %.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что термическая обработка покрытий при  $980 \pm 5$  °С с изотермической выдержкой в течение 1,0 и 1,5 ч обеспечивает формирование кристаллической фазы циркон ( $ZrSiO_4$ ) в количестве, достаточном для достижения необходимого эффекта глушения. Образование  $ZrSiO_4$  происходит из глазурного расплава. При повышении температуры до  $1080 \pm 5$  °С характерно увеличение интенсивностей дифракционных максимумов циркона. Кроме того, на дифрактограмме также диагностируются рефлексы силиката алюминия типа андалузита ( $\beta-Al_2SiO_5$ ). Достаточно высокая степень светорассеяния и, соответственно, глушения, а также отсутствие гало на рентгенограмме свидетельствуют о достаточно полном процессе кристаллизации за счет синергетического вклада в активизацию процесса формирования стеклокристаллической структуры обеих фаз. На основании анализа данных электронного микрозондового анализа в различных локальных областях поверхности и точках образца глазурного покрытия состава 14 (см. рис. 1), синтезированного при обеих температурах обжига с выдержкой при максимальной температуре 1,0 ч, сделаны следующие выводы: в стекловидной фазе глазурей, обожженных при  $980 \pm 5$  °С, содержится большее количество  $SiO_2$  по сравнению с покрытиями, полученными при  $1080 \pm 5$  °С, что объясняется меньшей степенью их кристаллизации; химический анализ состава кристаллических образований в локальных точках подтверждает образование циркона (соотношение  $SiO_2/ZrO_2$ , близкое к 2 : 1) и андалузита ( $SiO_2/Al_2O_3 - 1 : 1$ ) [8].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены синтез и комплексные исследования глушенных легкоплавких фриттованных стеклокристаллических глазурей для керамических изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, в оксидной системе  $Na_2O-K_2O-CaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ . Покрытия отвечают требованиям СТБ 841–2003 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия» по физико-химическим и эксплуатацион-

ным свойствам. Глазури обеспечивают формирование требуемых свойств в широком температурном интервале наплавления, составляющем  $100 \pm 5$  °С при относительно низких температурах обжига  $(980-1080) \pm 5$  °С, благодаря рациональному сочетанию температурного коэффициента линейного расширения керамического черепка  $50,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и глазурных покрытий  $(50,3-53,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Глушение глазури обуславливается суммарным содержанием глушителей ( $\text{ZnO} + \text{ZrO}_2$ ) в количестве 10,0–14,0 масс. %, а также оптимальным соотношением оксидов-стеклообразователей  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , составляющим 6,1–6,5. При термообработке прозрачных стеклофритт достигается высокая степень кристаллизации за счет формирования кристаллов циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ), а также анализита ( $\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$ ) при повышении температуры до  $1080 \pm 5$  °С. Структурными группировками, присутствующими в стекловидных фриттах, являются  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{BO}_4]$  и  $[\text{BO}_3]$ .

Таким образом, структурно-управляемый синтез глазури обеспечил стабильность их химической устойчивости к воздействию модельных сред, имитирующих пищевые жидкости, и, следовательно, низкий уровень миграции бора, алюминия и цинка из полученных глазурных покрытий. Результаты комплексных исследований глушенных глазури позволили установить область составов фритт, обеспечивающих требования действующих санитарных норм и правил, государственных стандартов и нормативов.

Проведены исследования разработанных составов глазури в заводских условиях ОАО «Белхудожкерамика» и внедрение в промышленное производство. Варка фритт для глазури внедрена на ОАО «Керамин».

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Битель И. С., Левицкий И. А., Заяц Н. И. Прозрачные стекловидные покрытия с пониженной миграцией ионов бора и алюминия в уксуснокислые вытяжки // Стекло и керамика. 2006. № 7. С. 20–24.
2. Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Заяц Н. И. Закономерности миграции вредных веществ из цветных стекловидных покрытий // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 2. С. 108–111.
3. Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Позняк А. И. Совершенствование качества майоликовой посуды путем создания гармоничной системы керамическая матрица-глазурное покрытие // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2017. № 2. С. 80–87.
4. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М. : Изд-во МГУ, 1967.
5. Аппен А. А. Химия стекла. Л. : Химия, 1974.
6. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Гайлевич С. А. ИК-спектры глазури с пониженным содержанием  $\text{V}_2\text{O}_5$  // Журнал прикладной спектроскопии. 1996. Т. 63, № 5. С. 870–872.
7. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. М. : Стройиздат, 1983.
8. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М. : КДУ, 2007.