

Я.І. Білий, К.В. Павлова, Р.І. Кислична, Н. О. Мінакова

## ДОСЛІДЖЕННЯ БЕЗФТОРИСТИХ БЕЗБОРНИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ ТА ОДЕРЖАННЯ НА ЇХ ОСНОВІ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

На основі синтезованих стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , не схильних до кристалізації та обмежених концентраціями оксидів: 20,0–30,0  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5,0–15,0  $\text{TiO}_2$ ; 60,0–70,0  $\text{SiO}_2$  з постійним вмістом  $\text{CaO}$  – 5,0 та 10,0 мас.%, одержані напівпрозорі склоемалеві покриття з коефіцієнтом дифузного від 12,86 до 33,47% та дзеркального відбиття від 40,0 до 67,0%; встановлена залежність оптичних характеристик безфтористих безборних склоемалевих покриттів від їх хімічного складу. З використанням керамічних пігментів одержані яскравозабарвлені покриття з визначеними кольорними характеристиками, які можуть бути використані для емальовання сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

### Вступ

В наш час в багатьох галузях промисловості широко використовуються емальовані вироби різного функціонального призначення. Окрім привабливого зовнішнього вигляду, наприклад, емальований посуд, безумовно має бути безпечним при його експлуатації, а значить не повинен містити шкідливих для здоров'я людини фтору та бору, хоч саме ці компоненти надають склопокриттям необхідні властивості (легкоплавкість, понижена в'язкість їх розплавів та блиск склошару) [1,2]. В зв'язку з вищезазначеним і постійним зростанням вимог до вилугованості вказаних компонентів у харчові розчини при експлуатації емальованих виробів, однією з головних задач науковців-емальовальників є розробка та дослідження нових безфтористих безборних силікатних стекол і покриттів на їх основі. Це дозволить знизити матеріальні витрати на сировинні матеріали, виключити вилуговання борного ангідриду з емалевих покриттів, а також знизити забруднення повітряного басейну підприємств токсичними речовинами (лужними метаборатами і сполуками фтору), що особливо виділяються при плавці ема-

лей. Вказана задача безумовно є актуальною і необхідною тому, що нові санітарні правила та норми в країнах ближнього зарубіжжя висувають більш жорсткіші вимоги до емалей для сталевих посуду, зокрема, норми з міграції іонів бору із покриття в оцтовокислі розчини за ГОСТ 24788 [3] зменшені з 4,0 до 0,5 мг/л, тобто у 8 разів відповідно за ДСТУ 3276-95 [4].

### Експериментальна частина

В зв'язку з цим, для одержання безфтористих безборних яскравозабарвлених емалевих покриттів нами була обрана малотитаниста область стекол системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , для якої у попередніх дослідженнях [5] встановлені: області склоутворення у розрізах з 5,0 та 10,0%  $\text{CaO}$  (тут та далі мас.%), кристалізаційна здатність та фізико-хімічні властивості синтезованих стекол (термічний коефіцієнт лінійного розширення  $91,75-118,7 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ , температура початку розм'якшення від 550 до  $620^\circ\text{C}$ , розтічність 21,05–32,1 мм та вилугованість 0,35–3,89 г/см<sup>3</sup>). Аналіз вказаних характеристик дослідних стекол дозволив вибрати для подальшого вивчення області складів стекол (табл. 1), які обмежені [5] наступ-

Таблиця 1

Хімічні склади дослідних безборних стекол не схильних до кристалізації, %

Найменування оксидів	Номери стекол													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\text{SiO}_2$	60,0	65,0	70,0	65,0	60,0	60,0	63,3	60,0	62,5	65,0	62,5	60,0	60,0	61,7
$\text{Na}_2\text{O}$	30,0	25,0	20,0	20,0	20,0	25,0	23,3	25,0	22,5	20,0	20,0	20,0	22,5	21,7
$\text{TiO}_2$	5,0	5,0	5,0	10,0	15,0	10,0	8,3	5,0	5,0	5,0	7,5	10,0	7,5	6,6
$\text{CaO}$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Сума	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,50	0,38	0,29	0,31	0,33	0,42	0,37	0,42	0,36	0,31	0,32	0,33	0,38	0,35
$\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	0,17	0,20	0,25	0,50	0,75	0,40	0,36	0,20	0,22	0,25	0,38	0,50	0,33	0,30

ними концентраціями оксидів: 20,0–30,0  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5,0–15,0  $\text{TiO}_2$ ; 60,0–70,0  $\text{SiO}_2$  з 5,0%  $\text{CaO}$  та 20,0–25,0  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5,0–10,0  $\text{TiO}_2$ ; 60,0–65,0  $\text{SiO}_2$  з 10,0%  $\text{CaO}$ .

Шихти стекел складали з таких сировинних матеріалів: кварцового піску, соди кальцинованої, діоксиду титану, крейди та плавили при температурі 1260–1280°C протягом 50–65 хв (склади № 1–7) та 68–90 хв (склади № 8–14) у шамотних тиглях з наступною грануляцією на воду. Для встановлення можливості одержання емалевих покриттів (в подальшому пк), відповідні дослідні фрити мололи в порцелянових млинах з добавкою 7,0 мас.ч. полозької вогнетривкої глини ПЛГ-2; 40,0 мл води та по 0,1 мас.ч. електролітів  $\text{NaNO}_3$  і  $\text{KCl}$ . Одержані шлікери після старіння (24 год) наносили на попередньо заґрунтовані зразки зі сталі марки 08 КП і випалювали в камерній електричній печі при температурі 830°C протягом 4 хв. Для одержаних покриттів визначали їх якість (візуально) та оптичні характеристики за допомогою компаратора кольору КЦ-3 [6] та блискоміра ФБ-2 [7]. Залежність коефіцієнта дифузного (КДВ) та дзеркального відбиття (КДзВ) дослідних емалевих покриттів від їх хімічного складу надані на рис. 1 та 2 відповідно.

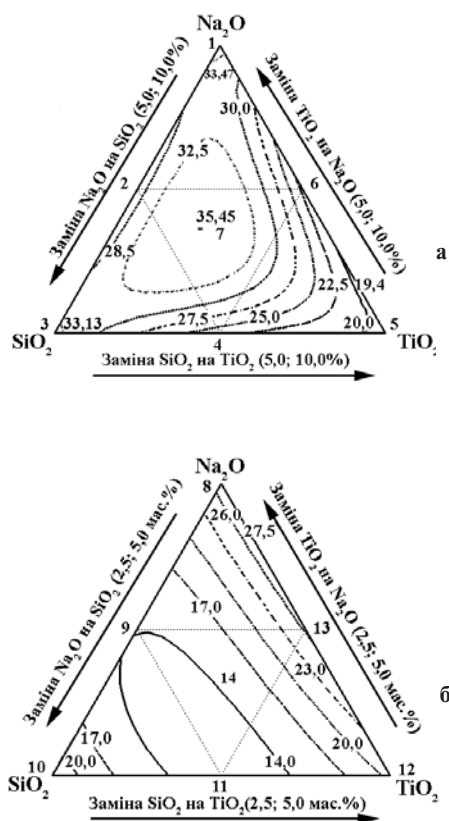


Рис. 1. Залежність КДВ (%) дослідних покриттів від хімічного складу базових стекел: а – з вмістом 5,0%  $\text{CaO}$ ; б – з 10,0%  $\text{CaO}$

Аналіз оптичних характеристик випалених склоемалевих покриттів (рис. 1, 2) дозволив вста-

новити, що одержані на базі дослідних фрит (з 5,0%  $\text{CaO}$ ) покриття характеризуються показником КДВ в межах 19,80 – 33,47%; для таких покриттів, при зміні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  0,5–0,38–0,29 (пк № 1, 2, 3) показник білизни спочатку знижується від 33,47% (пк № 1) до 28,5% (пк № 2), а потім зростає до 33,13% (пк № 3). Покриття № 1 при співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,50$  є більш заглушеним та характеризується коефіцієнтом дифузного відбиття =33,47%. Зниження показників КДВ покриттів при зменшенні співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}$  до 0,38 (пк № 2) обумовлено тим, що воно є дуже близьким до евтектичного складу (0,35) системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , тому є більш стійким до кристалізації. При  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,29$  (пк № 3) емаль характеризується підвищеною в'язкістю, що сприяє зниженню розчинності  $\text{TiO}_2$  в такому розплаві та незначному підвищенню заглушеності склошару [10].

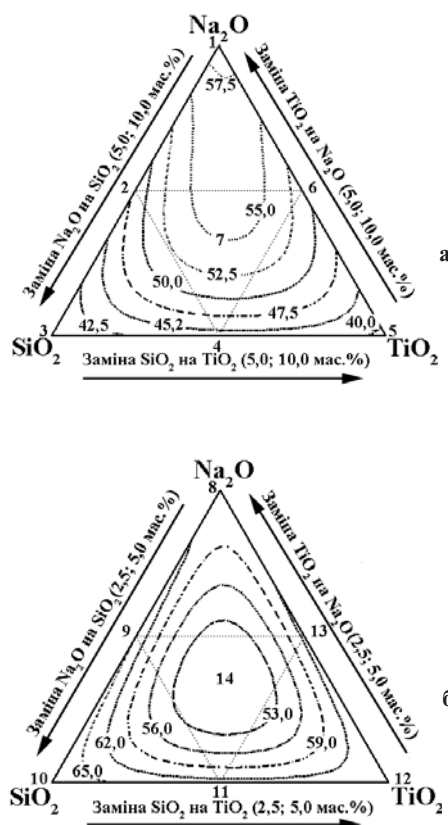


Рис. 2. Залежність КДзВ (%) дослідних покриттів від хімічного складу базових стекел: а – з 5,0%  $\text{CaO}$ ; б – з 10,0%  $\text{CaO}$

Слід також зазначити, що при постійному вмісті  $\text{CaO}=5,0\%$  та  $\text{SiO}_2=60,0\%$  і зміні співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  в ряду 0,17–0,4–0,75 білизна емалевих покриттів (пк № 1, 6, 5) також знижується від 33,47% до 19,80% – це пов'язано з тим, що  $\text{TiO}_2$  у кількості до 15,0% для стекел з вмістом 20%  $\text{Na}_2\text{O}$  покращує лише плавкість емалей [8] і не викликає кристалізації, оскільки його вміст нижчий у порівнянні з вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  [2].

Для склоемалей з 10% CaO при співвідношенні  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  0,42–0,36–0,31 (пк № 8, 9, 10) показник КДВ склошару знижується аналогічно покриттям з 5,0% CaO – від 27,43% (пк № 8) до 14,08% (пк № 9), а потім зростає до 22,52% (пк № 10). При зміні співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  0,2–0,33–0,5 (пк № 8, 13, 12) та постійному вмісті CaO=10,0% і  $\text{SiO}_2=60,0\%$  білизна емалевих покриттів знижується в межах від 27,43% до 20,80%. Слід при цьому зазначити, що при збільшенні співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  в емалях з постійним вмістом як 5,0 так і 10,0% CaO білизна знижується (рис. 1). Це, на нашу думку пов'язано з тим, що при дослідному співвідношенні компонентів  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1$ ,  $\text{TiO}_2$  виступає лише плавнем і майже не проявляє себе у якості глушника [8].

Необхідно також відмітити той факт, що в дослідній області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  оксид кальцію практично не впливає на кристалізацію вказаних стекл [9], а основний вплив на неї спричиняє значна кількість  $\text{SiO}_2$  (70,0 та 65,0%), який знижує розчинність  $\text{TiO}_2$  при вмісті його 5,0% в розплаві і сприяє одержанню [10] більш заглушених покриттів: № 3 (КДВ=33,15%) з 5,0% CaO, а з 10% CaO КДВ ПК № 10 =22,52% (табл. 1). Вважаємо, що при збільшенні кількості CaO від 5% до 10% розширюється область склотворення та покращуються властивості емалевих покриттів (суцільність та блиск склошару), одержаних на основі зазначених стекл.

Для дослідних склопокриттів був також визначений і блиск (КДзВ) (рис. 2), який є важливою характеристикою емальованих виробів. Для покриттів (1, 2, 3) з 5,0% CaO, з концентрацією  $\text{TiO}_2$  5,0%, блиск знижується з 59,0 до 40,0% за рахунок збільшення у стеклах тугоплавкого оксиду  $\text{SiO}_2$  до 70,0%.

Для емалевих покриттів (№ 8, 9, 10) у розрізі з постійним вмістом 10,0% CaO та при зміні  $\text{Na}_2\text{O}$  від 25,0 до 20,0%, показник блиску знаходиться в межах від 60–67%, що підтверджується показниками співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , а саме: 0,20–0,22–0,25 (тобто, підвищення співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  характеризує і підвищення блиску склошару). Аналогічне збільшення показника КДзВ (від 60 до 65%) відмічається і у покриттів № 8, 13 та 12, де також співвідношення  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  зростає (0,20–0,30–0,50).

Одержані слабкозаглушені безфтористі безборні емалеві покриття з 5% CaO, що характеризуються показниками КДзВ від 40 до 59% та КДВ – від 19,80 до 33,47%; з 10% CaO–КДзВ коливається в межах від 50 до 67%, КДВ – від 12,86 до 27,43%.

За комплексом фізико-хімічних властивостей для подальших досліджень в якості базових були вибрані дві емалі № 12 і 13 з 10% CaO, які мають задовільний блиск (рис. 2), гладкий і щільний склошар та характеризуються значення-

ми КДВ 22,42 і 26,38% відповідно.

З літературних даних [10], також відомо, що саме слабкозаглушені склоемалі доцільно використовувати для одержання яскравозабарвлених емалевих покриттів, що дозволить зменшити кількість високовартісних керамічних пігментів та одержати більш насичені кольори склошару.

З цією метою дослідні фрити були розмелені з керамічними пігментами: синім № 210 в кількості 2,0 3,0, 4,0 та 5,0 мас.ч. та зеленим № 6623 – 1,0, 2,0 та 3,0 мас.ч., а також відповідно до технологічного регламенту виробництва з 8,0 мас.ч. кожного із пігментів. Вказані покриття випалювали як в лабораторній камерній електричній печі (830°C), так і в промисловій конвейерній – з максимальною температурою 860°C та швидкістю конвейера 3,2 м/хв. В результаті випалу були одержані яскравозабарвлені покриття синього та зеленого кольорів (табл. 2), що характеризуються різним ступенем насиченості, гладким бездефектним склошаром з хорошими оптико-колірними характеристиками.

Експериментально встановлено (табл. 2, рис. 3 та 4), що на основі синтезованих безфтористих безборних емалевих фрит, можливо одержувати високоякісні яскравозабарвлені покриття з введенням до їх складу значно меншої кількості високовартісних керамічних пігментів, а саме: до 4,0 мас.ч. синього пігменту № 210 та до 2,0 мас.ч. зеленого № 6623, ніж при використанні промислових фтор-боросилікатних емалей: 6,0–8,0 мас.ч. синього та 3,0–4,0 мас.ч. зеленого пігментів.

Введення значно меншої кількості тугоплавких пігментів на помел синтезованих безфтористих безборних емалевих фрит сприяє покращенню показників глянцево-склошару; при цьому довжина хвилі практично не змінюється по відношенню до покриттів, що містять 8,0 мас.ч. дослідних керамічних пігментів (табл. 2). Одержані покриття синього кольору з фіолетовим відтінком характеризуються довжиною хвилі 578'–579' нм, що відповідає пурпурній області спектра, яка виражається довжиною хвилі допоміжних до неї кольорів, оптичне змішування їх приводить до одержання ахроматичних кольорів [11]; дослідні покриття мають насичені кольори і характеризуються чистотою кольору 1–2%.

Окрім даних табл. 2, більш наочно зміна КДВ покриттів синього та зеленого кольорів від концентрації в них дослідних пігментів надана на рис. 3 та 4.

Слід також відмітити, що насиченість дослідних покриттів синього кольору дещо зростає зі збільшенням вмісту в них пігменту, це можна пояснити зниженням показника КДВ від 6,50 до 4,57% на основі емалі № 12 та від 6,20 до 5,07% – на основі емалі № 13 (рис. 3 та 4), а також тим, що безпігментне покриття на основі емалі № 13 має більший показник КДВ (26,38%), ніж по-

Оптико-колірні характеристики дослідних безборних яскравозабарвлених емалевих покриттів випалених в камерній електричній печі

№ пк. відповідно до стекол за табл. 1	Кількість пігменту, мас. ч.	Показники		Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору, %	Довжина хвилі, нм	Колір покриттів (візуально)
		КДВ, %	КДВ, %	X	Y	Z	x	y			
12-1	2,0	57	6,50	11,25	8,770	8,954	0,3883	0,3026	2	578'	Синій з фіолетовим відтінком
12-2	3,0	54	5,58	9,659	8,104	7,282	0,3856	0,3235	1	579'	
12-3	4,0	52	4,97	9,541	7,569	7,679	0,3848	0,3053	1	579'	
12-4	5,0	44	4,57	8,433	7,034	6,347	0,3865	0,3224	1	579'	
12-5	8,0	42	4,52	7,840	6,609	5,468	0,3936	0,3318	1	579'	
13-1	2,0	66	6,20	10,01	8,167	7,038	0,3970	0,3238	1	578 <sup>1)</sup>	
13-2	3,0	64	5,70	9,882	7,946	7,122	0,3960	0,3184	2	578 <sup>1)</sup>	
13-3	4,0	57	5,37	9,163	7,392	7,094	0,3874	0,3125	2	578 <sup>1)</sup>	
13-4	5,0	51	5,07	9,543	7,743	7,065	0,3918	0,3179	2	578 <sup>1)</sup>	
13-5	8,0	40	4,35	7,744	6,516	4,192	0,4196	0,3531	2	579 <sup>1)</sup>	
12-6	1,0	66	14,85	16,69	16,72	4,265	0,4429	0,4438	25	567	Зелений
12-7	2,0	64	13,43	15,53	15,42	4,265	0,4409	0,4379	19	564	
12-8	3,0	60	12,52	14,75	14,87	4,213	0,4359	0,4395	17	558	
12-10	8,0	30	11,78	14,08	14,10	4,213	0,4345	0,4354	15	558	
13-6	1,0	77	16,15	18,06	17,77	4,532	0,4474	0,4402	25	567	
13-7	2,0	73	14,15	15,91	15,83	4,250	0,4421	0,4393	21	565	
13-8	3,0	70	13,12	15,26	15,06	4,138	0,4430	0,4369	19	564	
13-10	8,0	39	10,78	13,04	12,46	3,799	0,4450	0,4253	15	563	

Примітка: <sup>1)</sup> – довжина хвилі, що відноситься до пурпурної області спектра [11]

криття № 12 – 22,42%, що співпадає з літературними даними [10]. Однак, при цьому слід відмітити, що зі збільшенням у складі емалевих покриттів керамічного пігменту № 210 від 2,0 до 4,0 мас.ч. блиск дещо знижується (на 5–9%) – за рахунок погіршення оплавленості склошару (табл. 2).



Рис. 3. Залежність КДВ (%) покриттів від вмісту в них синього пігменту № 210

Що стосується емалевих покриттів зеленого кольору, то усі вони відносяться до жовто-зеленої області спектра, хоч мають різний ступінь насиченості (КДВ знаходиться в межах 12,52–14,85% для покриттів на основі фрити № 12 та 13,12–16,15% – № 13) і характеризуються довжиною хвилі від 558 до 567 нм. Чистота кольору зелених покриттів знаходиться в межах від 15 до 25%; при цьому кращі показники мають покрит-

тя з меншим вмістом пігменту (1,0–2,0 мас.ч.).

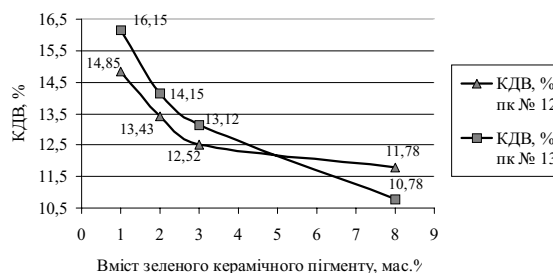


Рис. 4. Залежність КДВ (%) покриттів від вмісту в них зеленого пігменту № 6623

Для покриттів зеленого кольору (як і для синього) зі збільшенням концентрації в них пігменту характерним є зниження показника коефіцієнта дзеркального відбиття, а саме: для покриттів на основі емалі № 12 від 66,0 до 60,0%, а на емалі № 13 з 77,0 до 70,0%, що можна пояснити тугоплавкістю керамічних пігментів.

Із зазначеного, таким чином, випливає, що оптимальною кількістю керамічного пігменту для синтезованих безфтористих безборних покриттів синього кольору є 4,0 мас.ч., а для покриттів зеленого – 2,0 мас.ч. – тобто в два рази менша кількість високовартісних керамічних пігментів, в порівнянні з промисловими покриттями на ос-

нові фторборвмісних емалей.

Щодо хімічної стійкості синтезованих безборних покриттів, то вони відповідають вимогам стандартів до зовнішньої емалевої поверхні виробів [3], так як витримують дію розчину 4%-ї оцтової кислоти протягом 10 хв без втрати блиску склашару.

Необхідно також відмітити, що досліджені зразки, які були випалені в промислових умовах за якістю практично не відрізняються від покриттів лабораторного випалу, що показує на доцільність їх подальшого дослідження в виробничих умовах з метою використання при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

#### **Висновки**

В результаті здійснених досліджень встановлено:

– можливість одержання на основі стекло 4-х компонентної системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  з постійним вмістом  $\text{CaO}-5,0$  та  $10,0\%$  напівпрозорих безфтористих безборних склоемалевих покриттів з коефіцієнтом дифузного відбиття від  $12,86$  до  $33,47\%$  та блиском від  $40,0$  до  $67,0\%$ ;

– можливість одержання безфтористих безборних яскравабарвлених емалевих покриттів (синього та зеленого кольорів) придатних для емалювання сталевих виробів господарчо-побутового призначення при значно меншому вмісті в них (в 2 рази в порівнянні з промисловим) високо-вартісних керамічних пігментів.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Технология* емали и защитных покрытий: учеб.

пособие / Ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТПУ «ХПИ»: Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.

2. *Технология* эмали и эмалирования металлов / В.В. Варгин, Е.А. Антонова и др. – М.: Госстройиздат, 1958. – 430 с.

3. *ГОСТ 24788–2001*. Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия. – Введ. 2002.09.01. – Минск.: Межгосударственный стандарт, 2001. – 14 с.

4. *ДСТУ 3276-95*. Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия. – Введ. 1997-01-01. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 24 с.

5. *Дослідження* склоутворення та властивостей стекло в малотитанистій області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  / Я.І. Білий, К.В. Худомака, Н. А. Мінакова, Р.І. Кислична // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2012. – № 5. – С.162-165.

6. *Компаратор* цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. БШ 2.850.212.ТО. – ПО ЗОМЗ. – 1990. – 68 с.

7. *Блескомер* фотометрический ФБ -2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М.: ВНИИ полиграфия, 1984. – 24 с.

8. *Ходский Л.Г.* Химически устойчивые стеклоэмали. – Мн.: Наука і техніка, 1991. – 111 с.

9. *Варгин В.В., Сендерович В.Я.* Исследование кристаллизации двуокиси титана в эмали / *Труды Ленинградского ин-та им. Ленсовета*. – 1954. – С.38-44.

10. *Петцольд А., Пёшманн Г.* Эмаль и эмалирование: Учеб. пособ. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.

11. *Джадд Д., Вышецки Г.* Цвет в науке и технике: Учеб. пособ. – М.: МИР, 1978. – 592 с.

Надійшла до редакції 20.02.2013