

Я.І. Білий, К.В. Павлова, Р.І. Кислична

## ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ ТА МАГНІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ФРИТ І ХАРАКТЕРИСТИКИ СВІТЛОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

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

Досліджено вплив оксидів алюмінію та магнію на фізико-хімічні властивості фрит та покриттів: хімічну стійкість, розтічність, білизну та блиск. Встановлено оптимальну концентрацію  $Al_2O_3$  в кількості 2,0 мас.% та  $MgO$ —1,4 мас.% у складі емалей, що позитивно впливає на характеристики емалевих покриттів. Визначено раціональний вміст тугоплавких керамічних пігментів: жовтого — 4,0 мас.ч. та рожевого — 5,0 мас.ч. у складі дослідних покриттів. Одержано екологічно чисті безфтористі безборні світлозабарвлені емалеві покриття, придатні для емалювання виробів господарчо-побутового призначення.

**Вступ**

Колір навколишнього середовища оточує нас не лише в природі, а також і у побуті, де визначає настрій, психологічний комфорт і є невід'ємною частиною повсякденного життя. Неможливо назвати такий вид практичної діяльності людини, де б не потрібно було робити оцінку кольору [1].

Одним з таких прикладів є емальовані вироби господарчого призначення. Різноманітність не лише форм, а й кольорів, надає їм певної витонченості та доповнює побутовий інтер'єр. Однак, дуже важливо, щоб окрім гарного естетичного вигляду посуд був і безпечним для здоров'я людини. З цією метою дослідниками постійно ведуться розробки в області одержання та вдосконалення безфтористих безборних емалевих покриттів, які могли б конкурувати з відомими фторборвмісними [2].

Метою даної роботи є одержання екологічно чистих, нешкідливих для навколишнього середовища та здоров'я людини емалей з необхідними властивостями, які б могли бути використаними при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

**Експериментальна частина**

В зв'язку з цим, в якості вихідної була вибрана емаль № 3 (раніше розроблена на каф. ХТКС), яка має наступний хімічний склад, мас.%: 62,0  $SiO_2$ ; 20,0  $Na_2O$ ; 10,0  $CaO$ ; 8,0  $TiO_2$  та характеризується такими властивостями: розтічністю — 24,5 мм, вилугуваністю — 0,23  $см^3/г$  (водостійкість III класу), а емалеві покриття мають значення коефіцієнтів дифузного відбиття (КДВ) — 28,77% та дзеркального (КДзВ) — 67%.

З метою покращення властивостей безборних титанокальцієвих фрит та емалевих покриттів (КДВ та КДзВ) в базовій емалі № 3 була здійсне-

на часткова заміна  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  (1,0; 2,0; 3,0 мас.%) та  $CaO$  на  $MgO$  (0,7; 1,4; 2,1 мас.%), рис. 1.

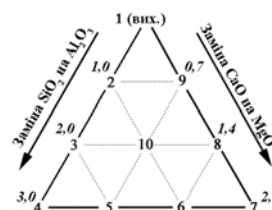


Рис. 1. Номери стекел відповідно до плану-експерименту

Для приготування дослідних шихт використовували наступні сировинні матеріали: пісок кварцовий, глинозем, соду кальциновану, крейду, діоксид титану та палену магнезійу. Емалі плавили в шамотних тиглях в електричній печі з силітовими нагрівачами при температурі 1260–1280°C протягом 72–88 хв. Готовність емалей перевіряли пробою на нитку і коржик. Майже для всіх розплавів шихт нитка була гладкою, еластичною, без видимих включень, однак з невеликою кількістю вузлів, що є характерним для безборних емалей [3]. Слід при цьому відмітити, що емалі з вмістом 2,0 та 3,0 мас.%  $Al_2O_3$  більш тугоплавкі і варилась порівняно довше (95–97 хв).

Для дослідних фрит були визначені основні на даному етапі характеристики: водостійкість зерновим методом і розтічність, які нормуються ГОСТами при виготовленні емальованого посуду [4,5].

Одержані дані дозволяють зробити висновки, що введення до складу емалі  $Al_2O_3$  в кількості 1,0–3,0 мас.% сприяє незначному підвищенню водостійкості (тобто вилугуваність знижується з 0,23 до 0,20  $см^3/г$ ), що підтверджується літературними даними [6,7], тобто, дослідні емалі № 3 та 4 відносяться до II гідролітичного класу. Вве-

дення MgO замість CaO в кількості 0,7–1,4–2,1 мас.% практично не змінює значення цієї характеристики, тобто дослідні фрити відносяться до III гідролітичного класу, ймовірно це пов'язано з тим, що оксиди CaO і MgO належать до головної підгрупи другої групи та однаково впливають на дану характеристику, однак підвищують температуру плавлення ( $t_{пл}$ ), що є характерним для безборних емалей, підтвердженням сказаного є зниження розтічності з 24,5 до 20,0 мм по лінії збільшення концентрації MgO [6]. Більш різке зниження розтічності фрит від 24,5 до 18,0 мм спостерігається при заміні SiO<sub>2</sub> на більш тугоплавкий оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $t_{пл}$  SiO<sub>2</sub>=1713±50°C, а  $t_{пл}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2050°C) [6].

З метою одержання емалевих покриттів помел дослідних фрит здійснювали в фарфорових млинах за наступним рецептом, мас.ч: 100,0 фрити; 5,0 часів'ярської вогнетривкої глини; 40,0 мл води та по 0,1 електролітів NaNO<sub>3</sub> і KCl з подальшим нанесенням шлікерів на випалені заґрунтовані зразки. Дослідні емалеві покриття випалювали в камерній печі при оптимальній, температурі 830°C протягом 4 хв. Одержані слабкозаглушені покриття, для яких визначили необхідні оптичні показники: (КДВ) та (КДЗВ) (рис. 2).

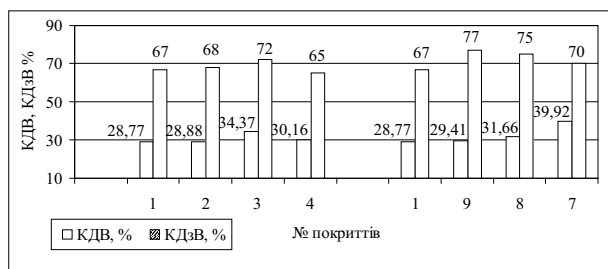


Рис. 2. Залежність КДВ та КДЗВ (%) покриттів від вмісту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MgO

Нами встановлено, що заміна SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в кількості 1,0–3,0 мас.%) при такому співвідношенні компонентів (рис. 1) сприяє незначному підвищенню білизни покриттів (рис. 2) всього на 1,0–5,5% [7]. При заміні CaO на MgO в кількості

0,7, 1,4 та 2,1 мас.% показник КДВ поступово збільшується з 28,77 до 39,92%, так як лужноземельний оксид магнію сприяє зниженню впливу лужного оксиду натрію на розчинність TiO<sub>2</sub> в розплаві, що позитивно відображається на білизні склопокриттів [2].

Слід також зазначити, що вказані заміни у складі вихідної емалі забезпечують і покращення блиску дослідних покриттів. З рис. 2 видно, що при заміні SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кількості 1,0–2,0 мас.% показник КДЗВ послідовно покращується (з 67 до 72%), однак при максимальній заміні (3,0 мас.%) незначно знижується на 2% за відношенням до вихідного складу, що пояснюється тугоплавкістю оксиду алюмінію [6]. Введення до складу емалі MgO сприяє підвищенню блиску лише при його мінімальній кількості (0,7 мас.%), при цьому блиск покриття № 9 складає 77%. Збільшення концентрації MgO до 1,4 та 2,1 мас.% поступово призводять до зниження даної характеристики до 70%, так як оксид MgO сприяє виділенню глушників [7], однак показники блиску дослідних емалей вищі в порівнянні з вихідною емаллю.

В результаті проведених заміни одержані емалі з визначеними фізико-хімічними властивостями (хімічна стійкість і розтічність) та покриття з задовільними значеннями КДВ (28,77–39,92%) і КДЗВ (65–77%), які в подальшому можуть бути придатними для одержання світлозабарвлених покриттів з використанням керамічних пігментів: жовтого № 232 і рожевого № 270941. Жовтий пігмент використовували в кількості 3,0–5,0 мас.ч., рожевий – від 3,0 до 7,0 мас.ч. Експериментально встановлена раціональна кількість тугоплавких керамічних пігментів: для жовтого вона складає 4,0 мас.ч., а для рожевого – 5,0 мас.ч.

Нами були одержані добре заглушені склоемалеві покриття, які характеризуються блискучою, гладкою, щільною поверхнею та насиченим жовтим кольором.

Значення оптико-колірних характеристик безфтористих безборних світлозабарвлених покриттів з оптимальним вмістом пігменту (4,0 мас.ч. жовтого та 5,0 мас.ч. рожевого) наведені в

Таблиця 1

Оптико-колірні характеристики покриттів жовтого кольору

№ покриттів	Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору P, %	Довжина хвилі λ, нм	Яскравість, %	КДВ, %	КДЗВ, %
	X	Y	Z	x	y					
1-1	62,61	42,73	10,11	0,4811	0,4341	45	583	42,7	55,57	61
2-1	48,03	57,91	8,584	0,4810	0,4447	52	582	57,9	41,32	64
3-1	61,31	60,03	9,793	0,4824	0,4450	55	582	60,0	55,42	66
4-1	54,27	59,96	9,085	0,4818	0,4471	58	582	59,9	49,74	62
5-1	50,26	52,80	8,998	0,4819	0,4414	51	582	52,8	47,57	61
6-1	57,82	58,87	8,938	0,4816	0,4460	55	582	58,9	51,80	60
7-1	52,41	58,05	8,732	0,4823	0,4448	55	582	58,1	48,09	63
8-1	60,99	57,96	9,764	0,4829	0,4454	55	582	57,9	57,65	67
9-1	57,22	57,44	9,499	0,4829	0,4435	54	582	57,4	52,71	75
10-1	52,16	58,19	9,262	0,4858	0,4415	55	583	58,2	46,00	65

табл. 1 і 2 та на рис. 3, 4 відповідно.

Аналізуючи колірні характеристики випалених емалевих покриттів слід відмітити, що в результаті вказаних замін (рис. 1) у складі вихідної безфтористої безборної емалі та введення оптимальної кількості (4,0 мас.ч.) тугоплавкого керамічного пігменту № 232 можливе одержання якісних світлозабарвлених покриттів жовтого кольору зі стабільними значеннями довжини хвилі (580–583 нм, рис. 3,а), що свідчить про стабільність кольору в межах заданої концентрації компонентів (рис.1), а також з чистотою кольору 45–54%, значення якої підвищується при введенні до складу емалі 2,0–3,0%  $Al_2O_3$  та  $MgO$  від 1,4 до 2,1% (рис. 3,б).

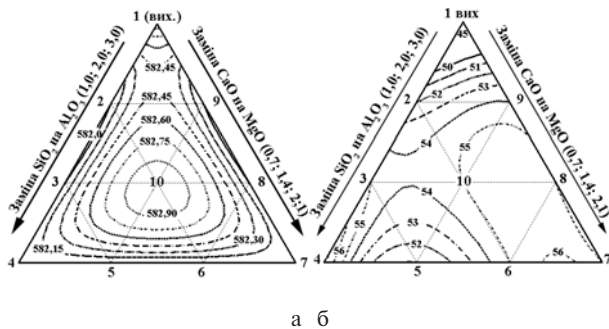


Рис. 3. Залежність довжини хвилі (а) та чистоти кольору (б) дослідних покриттів від хімічного складу емалей

Таким чином, одержані безфтористі безборні емалеві покриття жовтого кольору зі значно меншим використанням керамічного пігменту (4,0 мас.ч.) в порівнянні з промисловим (8,0 мас.ч.), що є економічно вигідним на сучасному етапі розвитку емалювальної галузі промисловості. Серед забарвлених емалевих покриттів значним попитом користуються і покриття рожевого кольору, які складно отримати особливо на основі безборних емалей.

Як зазначалося раніше, для одержання покриттів рожевого кольору використовували пігмент № 270941 в різній кількості: від 3,0 до 7,0 мас.ч. Одержані покриття оцінювались візуально та за допомогою оптико-колірних показників, характе-

ристики покриттів з оптимальною кількістю пігменту (5,0 мас.ч.) наведені в табл. 2.

Склопокриття характеризуються щільним склошаром, довжиною хвилі ( $\lambda=640-655$  нм) та потрапляють в червону область видимого спектра і чистотою кольору від 13 до 20%. Залежність чистоти кольору та яскравості дослідних емалевих покриттів від хімічного складу емалей надана на рис. 4.



Рис. 4. Залежність чистоти кольору та яскравості дослідних покриттів від хімічного складу емалей

Покриття рожевого кольору характеризуються гарною заглуженістю, насиченим кольором, мають добрий блиск (65–76%). Введення до складу вихідної емалі як  $Al_2O_3$ , так і  $MgO$  дає можливість одержання світлозабарвлених емалевих покриттів рожевого кольору зі стабільним значенням колірного тону (640–655 нм.), який відноситься до червоної області видимого спектра. Слід зазначити, що чистота кольору таких покриттів змінюється синхронно при обох замінах, тобто: спочатку трохи підвищується до 20% (при концентрації  $Al_2O_3$  1,0–2,0 мас.%) та до 19% при концентрації  $MgO$  (0,7–1,4 мас.%). При більшому вмісті вказаних оксидів значення чистоти кольору знижується до 18% в обох випадках. Аналогічним чином змінюється і яскравість дослідних покриттів, а саме: підвищення до 26,3% (при введенні 1,0–2,0 мас.%  $Al_2O_3$ ) та до 27,8% при введенні 0,7–1,4 мас.%  $MgO$ . Підвищення концентрації вказаних оксидів ( $Al_2O_3$  до 3,0 мас.% та  $MgO$  до 2,1 мас.%) незначно покращує значення цієї ха-

Таблиця 2

Оптико-колірні характеристики покриттів рожевого кольору

№ покриттів	Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору P, %	Довжина хвилі $\lambda$ , нм	Яскравість, %	КДВ, %	КДзВ, %
	X	Y	Z	x	y					
1-2	37,56	22,78	9,204	0,4956	0,3848	13	640	22,8	28,14	69
2-2	22,90	23,98	6,165	0,5012	0,3819	15	650	24,0	16,74	67
3-2	30,28	26,33	7,611	0,5164	0,3767	20	650	26,3	21,84	72
4-2	27,93	23,38	6,814	0,5103	0,3791	18	650	23,4	19,85	72
5-2	23,60	21,32	6,608	0,5044	0,3799	14	655	21,3	18,12	65
6-2	31,32	26,67	7,021	0,5185	0,3762	20	650	26,7	21,17	74
7-2	28,60	24,28	6,755	0,5097	0,3828	18	640	24,3	20,79	71
8-2	38,01	27,82	9,351	0,5125	0,3786	19	640	27,8	28,37	73
9-2	31,67	25,56	7,582	0,5261	0,3734	18	640	25,6	23,19	76
10-2	35,83	24,49	8,672	0,5195	0,3720	20	650	24,5	26,17	67

рактеристики в порівнянні з вихідним покриттям: до 23,4 % та 24,3 % відповідно.

Для одержаних світлозabarвлених емалевих покриттів визначили стійкість до дії 4 %-ї оцтової кислоти. Встановлено, що всі дослідні безфтористі безборні емалеві покриття витримують дію кислоти протягом 10 хв, що відповідає вимогам стандартів до них [5].

Розроблені нами безфтористі безборні світлозabarвлені емалеві покриття пройшли часткове випробування в промислових умовах і показали позитивні результати, однак потребують більш детальніших промислових випробувань з метою їх рекомендації для використання при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

#### **Висновки**

Таким чином, в результаті здійснених досліджень встановлено:

– позитивний вплив  $Al_2O_3$  на хімічну стійкість дослідних фрит;

– оптимальну кількість дослідних оксидів, мас.% (2,0  $Al_2O_3$  і 1,4  $MgO$ ) у складі розроблених емалей та їх позитивний вплив на властивості емалевих фрит і покриттів;

– доцільну кількість керамічних пігментів для одержання безфтористих безборних емалевих покриттів: жовтого кольору – 4,0 мас.ч.; рожевого – 5,0 мас.ч.;

– одержано безфтористі безборні, безпечні для використання світлозabarвлені емалеві покриття жовтого та рожевого кольорів, що можуть бути придатними для емалювання сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Кириллов Е.А. Цветоведение. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
2. *Технология* эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / Ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТПУ «ХПИ»: Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
3. Петцольд А., Пейманн Г. Эмаль и эмалирование: учеб. пособ. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
4. *ГОСТ 24405 – 80*. Эмали силикатные (фритты). Технические условия. – Введ. 30.09.80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 18 с.
5. *ДСТУ 3276-95*. Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия. – Введ. 1997-01-01. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 24 с.
6. *Технология* стекла / Ред. И.И. Китайгородского, Н.Н. Качалова и др. – М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. – 622 с.
7. *Технология* эмали и эмалирования металлов / В.В. Варгин, Е.П. Антонов, Л.П. Гуторова и др. – М.: Госстройиздат, 1958. – 398 с.

Надійшла до редакції 08.04.2013