

О.П. Рижова, М.А. Хохлов, В.І. Голеус

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ СКЛОФРИТ НА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ, ЯКІ ЗАБАРВЛЕНІ СУЛЬФОСЕЛЕНІДОМ КАДМІЮ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено область складів стекол в $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ системі. Встановлені загальні закономірності впливу дослідної області складів і пігментів на оптико-колірні характеристики одержаних покриттів. Визначені основні властивості одержаних стекол і знайдено область оптимальних складів склооснов для синтезу безфтористих яскравозабарвлених покриттів.

Як відомо більшість склоемалей для сталі є одночасно антикорозійними та декоративними. Для надання антикорозійним покриттям декоративних властивостей їх, як правило, забарвлюють в різноманітні кольори.

Один із способів інтенсивного забарвлення емалевих покриттів є, так зване, кольорове глушіння за допомогою керамічних пігментів. Так, наприклад, для одержання яскравозабарвлених покриттів жовто-червоної гама використовують сульфоселеніди кадмію. Інтенсивність кольору у разі такого глушіння залежить від вмісту пігменту в покритті (до 10 мас.%), від його дисперсності, а також від схильності склофрити до кристалізації, тобто ступеню її вихідної заглуженості. Для одержання найбільш інтенсивного забарвлення склоемалей необхідно використовувати склофрити, які не кристалізуються при температурах відпалу покриттів [1,2].

Практичний досвід багатьох підприємств з виробництва емальованих сталевих виробів свідчить про те, що вказаним вимогам найбільшою мірою задовольняють фторовмісні склофрити. При виготовленні цих фрит до складу сировинних шихт вводять різні фториди, які при варінні емалевого скла використовуються як плавні, а при одержанні покриттів сприяють зменшенню температури їх формування.

Проте слід відмітити, що значна кількість фтористих сполук при цьому потрапляє в навколишнє середовище і негативно впливає на його стан. Відомо також про шкідливий вплив фторидів на здоров'я людини, тому їх вміст в емалевих покриттях, які контактують з харчовими продуктами, відповідно до вимог державних стандартів є суттєво обмеженим [3].

Зазначене відповідно спонукає науковців до розробки та впровадження у виробництво сталевих виробів склоемалей, які не вміщують у своєму складі фторидів.

Метою даної роботи є дослідження впливу вмісту базових компонентів в склофриті без фтору на колірні та оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені пігментним сульфоселенідом кадмію.

Аналіз патентної літератури за останні 40 років показав, що основою хімічного складу склофрит для одержання забарвлених емалевих покриттів є оксидна система $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ з наступними межами вмісту базових компонентів, мас. %: $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 17–25; B_2O_3 – 9–21; SiO_2 – 30–60. Додатково до базових компонентів вказані склофрити часто вміщують TiO_2 , від кількості якого можна одержати яскравозабарвлені покриття (0–8 мас.%), або покриття пастельних тонів (8–20 мас.%). Окрім того емалі, які вміщують фтор, у порівнянні з емалями без фтору характеризуються меншою концентрацією лужних оксидів (12–20 мас.% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$).

Враховуючи зазначене для дослідження яскравозабарвлених емалевих покриттів в якості вихідної вибрали склофрити без фтору наступного складу, мол. %: 17 Na_2O , 15 B_2O_3 , 52 SiO_2 , 16 ($\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{P}_2\text{O}_5$). В дослідних емалях кількість базових компонентів при постійному їх сумарному вмісті (84 мол. %) змінювалась у відповідності з симплекс-решітчастим планом Шеффе {3,3} в межах, які подано на рис. 1 та табл. 1.

Для порівняння якості та оптико-колірних характеристик покриттів паралельно здійснювали дослідження також із виробничими фритами 210 та 210н ТОВ «Новомосковський посуд», які вміщують фтор.

Варіння стекол виконували в електричних печах з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 1250°C протягом 1,5–2,0 год в залежності від складу емалі до готовності, яку визначали пробами на нитку і коржик.

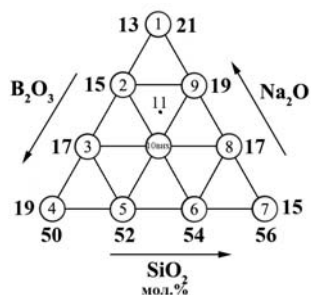


Рис. 1. Сімплексна решітка {3,3} та вміст базових компонентів в дослідних склофритах

Таблиця 1
Сімплекс-решітчастий план експерименту третього порядку

Номер скла	Відносний вміст «псевдокомпонентів»			Вміст базових компонентів, мол.%		
	Z1	Z2	Z3	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂
1	1	0	0	21	13	50
2	2/3	1/3	0	19	15	50
3	1/3	2/3	0	17	17	50
4	0	1	1	15	19	50
5	0	2/3	1/3	15	17	52
6	0	1/3	2/3	15	15	54
7	0	0	1	15	13	56
8	1/3	0	2/3	17	13	54
9	2/3	0	1/3	19	13	52
10 (вих.)	1/3	1/3	1/3	17	15	52
11	5/9	2/9	2/9	18,3	14,4	51,3
210	–	–	–	17,6	11,6	48,6
210н	–	–	–	16,4	15,2	47,7

Для дослідних емалей експериментальним шляхом за стандартними методиками було визначено наступні властивості: температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) та температуру початку розм'якшення (ТПР) дилатометричним методом [4], плавкість методом розтікання каплі [5], водостійкість зерновим методом [3] (табл. 2).

Як видно з наведених даних, значення таких властивостей як ТКЛР та ТПР безфтористих і фтористих стекел досить близькі. В той же час розтічність дослідних фрит (22,23–29,83 мм) значно менша, ніж цей показник для виробничих емалей (31,58–33,02 мм), також спостерігається коливання водостійкості дослідних стекел в залежності від складу: витрати 0,01 н. НСІ на титрування від 0,02 до 0,2 см³·г⁻¹ у порівнянні з виробничими – 0,02–0,06 см³·г⁻¹.

Емалеві шлікери на основі дослідних безфтористих склофрит готували за розкладкою, яку використовують на ТОВ «Новомосковський посуд», але зі зниженим вмістом пігментів, мас.ч:

фрита – 100; глина – 4; електроліти – 1,3; вода – 40; пігмент селено-кадмієвий червоний № 1038 – 6, пігмент «кадмій жовтий» № 237963 – 4. Фрити виробничі 210 та 210н брали у співвідношенні 1:1. Шлікер наносили на заґрунтовані пластинки та випалювали в лабораторній муфельній печі в температурному інтервалі 780–820°C протягом 4 хв.

Таблиця 2
Властивості дослідних склофрит

Номер складу	ТКЛР, α·10 ⁷ , град ⁻¹	ТПР, °С	Плавкість, мм	Водостійкість	
				Витрати 0,01 н. НСІ на титрування, см ³ ·г ⁻¹	Клас
1	93	580	29,83	0,20	2
2	96	570	27,40	0,16	2
3	86	585	26,57	0,15	2
4	86	590	23,82	0,10	1
5	82	595	22,33	0,13	2
6	88	600	23,50	0,10	1
7	90	600	22,23	0,03	1
8	96	600	25,20	0,07	1
9	98	555	27,52	0,11	2
10 (вих.)	94	585	25,90	0,02	1
11	100	565	26,18	0,08	1
210	88	560	33,02	0,02	1
210н	77	560	31,58	0,06	1

Одержані покриття оцінювали візуально та визначали їх оптико-колірні характеристики за допомогою компаратора кольору КЦ-3: координати кольору (XYZ) і колірності (ху) та коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) при використанні стандартного джерела випромінювання А. На основі значень координат колірності за графіком МКО 1931 р. визначали такі якісні характеристики покриттів: колірний тон (l, nm) і чистоту кольору (P, %); а за кількісну характеристику кольору – відносну яскравість (освітленність) зразків (L, %) – приймали значення координати Y [6]. Коефіцієнт дзеркального відбиття (КДЗВ) покриттів визначали за допомогою блискоміра ФБ-2. В табл. 3 наведено характеристики дослідних покриттів при температурі випалу 820°C.

Як відомо [6], межі відтінків жовтого кольору у світловому спектрі складають 575–585 nm, ділянка найменша за довжиною, у порівнянні з іншими колірними тонами, і складає 10 nm. Для одержання жовтих емалевих покриттів, зазвичай використовують пігменти, склад яких, наданий сульфідом кадмію CdS.

Властивості дослідного пігменту № 237963

Опτικο-колірні властивості емалевих покриттів

Показники	Номери емалевих покриттів											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (вих.)	11	210+210н
Покриття жовтого кольору												
λ, нм	585	583	584	584	583	583	581	583	584	586	586	587
P, %	80	81	80	82	80	77	76	78	79	80	81	78
L, %	52	47	51	53	49	44	41	42	43	44	44	52
КДЗВ, %	62	53	69	48	42	23	41	39	60	43	55	50
Покриття червоного кольору												
λ, нм	>700	>700	670	660	>700	>700	>700	>700	>700	>700	>700	618
P, %	27	44	47	45	44	43	41	42	37	47	48	64
L, %	12	14	17	17	16	14	11	11	12	14	15	28
КДЗВ, %	52	62,5	49	49,5	38	39,5	42	42	43	50	46	50
Покриття безпігментні												
КДВ, %	32	32	40	46	35	30	27	27	24	38	35	56

наступні: 1 – 587 нм, P – 78%, L – 74%. Як видно із табл. 2 колірні характеристики фторовмісного емалевого покриття на основі суміші виробничих фрит 210+210н повністю відтворюють такі якісні характеристики пігменту, як колірний тон та чистота, в той же час відносна яскравість покриття значно нижче (на 22%) ніж пігмента та складає 52%. Дослідні емалі, які не містять фтор, мають дещо менші значення I: 581–586 нм, розбіг цих показників незначний, тому колірний тон покриттів вважали однаковим і аналізували зміну чистоти кольору та світлоти в залежності від складу дослідних склооснов (рис. 2). Видно, що чистота кольору незначно змінюється в залежності від складу склооснови 76–81%, в той же час відносна яскравість дослідних покриттів майже лінійно збільшується зі зростанням вмісту в склоосновах B₂O₃ та характеризується значно більшим розбігом значень L: 40–52%.

Якщо покриття на основі виробничої емалі (210+210н) прийняти за еталон, то за комплек-

сом оптико-колірних показників (табл. 2) та візуальним оцінюванням найбільш близькими до еталону є склади бесфтористих покриттів № 1, № 3, № 10. Слід відмітити, що за показником блиску (КДЗВ – 55–69%) ці емалі кращі, ніж виробнича емаль (КДЗВ – 50%).

Як відомо [6], межі червоних кольорів у світловому спектра складають 610–760 нм, тобто ділянка спектра дуже широка 150 нм і усередині її поступово змінюються відтінки червоного кольору, які наближають основний колір до одного із суміжних кольорів.

Для одержання червоних і помаранчевих емалевих покриттів використовують пігменти, які являють собою твердий розчин сульфиду та селеніду кадмію CdS□nCdSe. Відтінки пігментів залежать від вмісту в них селеніду кадмію. Найбільш чистий помаранчевий відтінок одержують при вмісті 0,10–0,15 молей CdSe на 1 моль CdS, найбільш темний пурпурно-червоний – при вмісті 0,5–0,6 молей CdSe на 1 моль CdS. Якщо вміст CdSe більше, ніж 0,6 моль на 1 моль

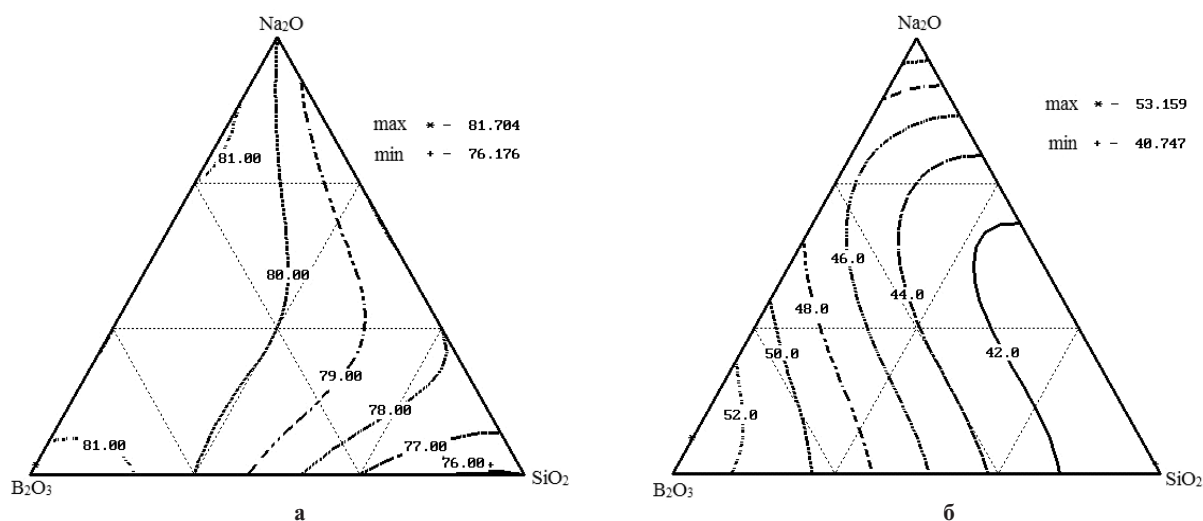


Рис. 2. Залежності чистоти кольору P, % (а) та відносної яскравості L, % (б) покриттів жовтого кольору від складу склооснови

CdS, пігмент набуває неприємного фіолетового кольору [7].

Червоний пігмент № 1038, який використовувався в даних дослідження, характеризувався наступними властивостями: колірний тон – 618 нм (тобто на межі помаранчевого та червоного кольорів), чистота кольору – 48%, відносна яскравість – 35%. При додаванні його в шлікер з виробничими фритами 210+210н покриття після випалу практично відтворили колірний тон пігменту – 616 нм, чистота кольору підвищилась до 64%, відносна яскравість знизилась незначно і становить 28%. Тобто фториста склооснова сприяла тому, що забарвлююча дія пігменту проявилася майже повною мірою.

Колірний тон дослідних покриттів становить майже для всіх зразків більше 700 нм, що відповідає довгохвильовій ділянці спектра червоного кольору, а на графіку МКО колірний тон покриттів знаходиться в пурпурній області (крім склооснови № 3 – 670 нм та № 4 – 660 нм). Візуальним оглядом зразків було встановлено, що покриття в інтервалі випалу 780–820°C мають темний від пурпурно-червоного до бордового колір. Цей факт свідчить, що під час випалу емалевих покриттів, які не містять фтор, склад червоного пігменту змінюється вірогідно в напрямі збільшення CdSe.

Оскільки колірний тон дослідних покриттів відрізняється один від одного, неможливо побудувати залежності чистоти кольору (якісного показника) від складу склооснови, оскільки кожному значенню λ відповідає своє значення P . В той же час, відносна яскравість (освітленість) – кількісний показник кольору – за визначенням є відношення яскравості відбитого тілом світлового потоку до яскравості потоку, який падає на тіло [6]. У зв'язку з чим цю характеристику можна використовувати для зрівняння хроматичних кольорів одного тону, ахроматичних (білого, сірого, чорного) кольорів між собою, хроматичних кольорів, які належать різним ділянкам спектра, а також хроматичних кольорів з ахроматичними. Відносна яскравість кольору червоних покриттів, які не містять фтор, лінійно підвищується зі зростанням у складі склооснови B_2O_3 (рис. 3), але значення цього показника значно нижче (10,8–17,5%) ніж фторвмісного покриття (28%).

Кількісним показником ступеня глушіння емалі є коефіцієнт дифузного відбиття безпігментних покриттів (табл. 2). Фактично під час формування покриття відбувається процес змішування хроматичного кольору, який утворюється за рахунок колірного глушіння пігментом, і білого (ахроматичного) кольору, який виникає внаслідок попереднього глушіння компонентами склооснови.

В виробничих емалях 210 та 210н у якості

компонентів, які забезпечують передглушіння склооснови являються відповідно: F – 0,9–2,3 мол.% і TiO_2 – 7,5 мол.%. В дослідних склоосновах, у якості предглушників можуть виступати TiO_2 – 2,7 мол.% та P_2O_5 – 2 мол.%. Слід відмітити, що під час варіння стекол складів № 3, № 5, а особливо № 4, виявили здатність до кристалізації. Тобто, збільшення B_2O_3 , та можливе перебування бору в потрійній координації призвело, вірогідно, до ліквідаційних процесів, які в свою чергу сприяли процесам кристалізації.

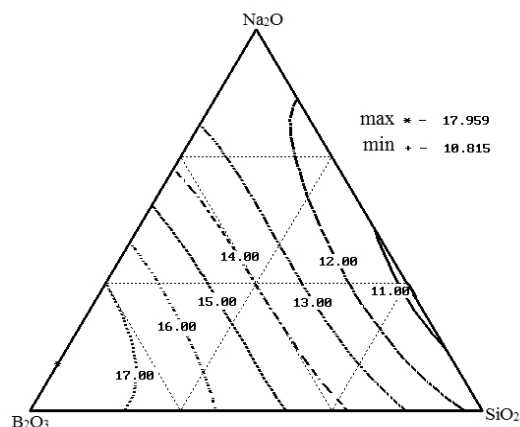


Рис. 3. Залежність відносної яскравості (L, %) покриттів червоного кольору від вмісту Na_2O , B_2O_3 , SiO_2

Встановлено, що в емалевих покриттях як при використанні жовтого, так і червоного пігментів, склооснова, а конкретно її ступінь заглушеності, яку можна оцінити коефіцієнтом дифузного відбиття безпігментних емалей, помітно впливає на кількісний показник колірності покриття – відносну яскравість (освітленість). Коефіцієнти кореляції між цими властивостями становлять 0,752 для жовтих покриттів та 0,889 для червоних. На якісні показники покриття – колірний тон та чистоту кольору в перше чергу впливають колірні характеристики самого пігменту, а також його термостійкість і інертність в інтервалі випалу емалевих виборів.

Таким чином, в результаті здійснених досліджень встановлено область в системі Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 , яка обмежена, мол.%: Na_2O 19–21, B_2O_3 15–19, SiO_2 50–52, для синтезу яскравозабарвлених покриттів, які не містять фтор.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технология эмали и защитных покрытий*: учеб. пособие / Ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. *Петцольд А., Пешманн Г.* Эмаль и эмалирование: справочник. – М.: Металлургия, 1990. – 574 с.
3. *ГОСТ 10134.0-82 – ГОСТ 10134.3-82.* Стекло неор-

ганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения химической стойкости. Введ. 01.07.83. — М.: Изд-во стандартов, 1983. — 5 с.

4. *ДКВ-5А*. Автоматический кварцевый dilatометр. Техническое описание и инструкция. — М.: ГИС, 1978. — 35 с.

5. *ГОСТ 24405-80*. Эмали силикатные (фритты). Технические условия. Введ. 1981-01-07. — М.: Изд-во стандартов, 1980. — 15 с.

6. *Кириллов Е.А.* Цветоведение. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 128 с.

7. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. — Л.: Химия, 1974. — 656 с.

Надійшла до редакції 25.06.2013