

УДК 666.293.522

Я.І. Білий, Р.І. Кислична, Н.О. Мінакова, Т.І. Нагорна, С.Ю. Науменко

БЕЗФТОРИСТІ СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ БІЛОГО КОЛЬОРУ

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

Здійснені дослідження, спрямовані на розробку безфтористих склоемалевих покриттів білого кольору з блакитним відтінком. Введенням в синтезовану безфтористу титанову емаль комплексних забарвлюючих сполук металів змінної валентності забезпечено кристалізацію діоксиду титану в склопокриттях з переважним вмістом в анатазній модифікації.

Необхідність поліпшення якості будь-якої продукції, що випускається для використання в народному господарстві, є завжди актуальною задачею. Виробництво сталевих емальованих виробів безумовно також залежить від якості емалевих покриттів, корозійної стійкості їх склошару, привабливого сприйняття і в цілому конкурентоспроможності.

У виробництві емальованих виробів господарсько-побутового призначення в цей час використовуються білі титанові емалі до складу яких для підвищення їх легкоплавкості та заглушеності вводять сполуки фтору, що є легкими і шкідливими компонентами для здоров'я людини, а взагалі — навколишньому середовищу.

У зв'язку з зазначеним, метою цієї роботи стала розробка безфтористих склоемалевих покриттів білого кольору з необхідними оптичними показниками та блакитним відтінком шляхом направленої кристалізації в них діоксиду титану переважно в анатазній формі.

Білими, як правило, прийнято вважати емальовані поверхні з високим коефіцієнтом дифузного відбиття (КДВ=75–85%) у всій видимій області спектра (380–780 нм) і слабким поглинанням світла. Показник «білизна» чисельно характеризує ступінь наближення кольору білої склоповерхні до еталону білизни (95%). Значення КДВ білих покриттів, як відомо [1], залежить не тільки від хімічного складу емалевих фрит, а й від природи і кількості компонентів в їх шлікерах.

Емальовані вироби, що виготовляються з застосуванням природної і технічної сировини та відносяться до білих, завжди мають незначні коливання кольорових відтінків. Білизну їх необхідно визначати з обліком двох факторів: здатності до відбиття і ступеня хроматичності.

Для білих титанових склопокриттів найхарактернішим є слабкий жовтуватий відтінок, який є

небажаним і пояснюється кристалізацією діоксиду титану переважно у вигляді рутилу. Найкращим, за зоровим сприйняттям, вважається біле покриття зі слабким блакитним відтінком та достатнім значенням показника білизни (КДВ не менше 75%). Однак, чим чистіший і приємніший блакитний відтінок має біла покривна емаль, тим нижче значення її жовтизни і дещо менші значення КДВ.

Для більш повного вираження білизни заглушених склопокриттів ми визначали координати кольору та колірності на компараторі кольору КЦ-3 [2] при джерелі світла ІСІ і за допомогою їх значень розраховували ступінь жовтизни (G) склошару [3]:

$$G = \frac{100 \cdot (1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z)}{Y},$$

де X, Y, Z — координати кольору.

Для досягнення поставленої мети в даній роботі за основу була взята синтезована нами безфториста титановмісна фрита [4], яка включає, мас. %: 40,31–41,5 SiO₂; 16,9–17,24 B₂O₃; 13,0–13,27 TiO₂; 5,0–6,12 Al₂O₃; 13,0–14,3 Na₂O; 3,0–3,06 K₂O; 0,6–2,6 MgO і 5,0–5,1 P₂O₅ та пройшла частково виробниче випробування і рекомендована для емальовання виробів господарсько-побутового призначення. Така емаль характеризується хорошою хімічною стійкістю з вилугуваністю 0,08 см³/г, що відповідає І-му гідролітичному класу, розтічністю — 31,3 мм та ТКЛР — 85,6·10⁻⁷ град⁻¹. Покриття на основі розробленої емалі мають блискучу білу поверхню з високими показниками коефіцієнтів дзеркального (КДЗВ) і дифузного (КДВ) відбиття (таблиця).

Коригування співвідношення компонентів дослідної емалі виконували і з додатковим введенням в її склад незначної кількості оксидів, мас. ч: кобальту (0,001–0,015) і нікелю (0,001–0,045) для

іонного забарвлення фрит та надання покриттям ніжного блакитного відтінку і кращого блиску. Варку емалей, шихти яких складались з піску кварцового, борної кислоти, діоксиду титану, глинозему, кальцинованої соди, натрієвої та калієвої селітри, оксиду магнію та триполіфосфату натрію проводили в шамотних тиглях в електричній печі при температурі 1260–1270°C протягом 55-62 хвилин.

Білі емалеві покриття отримували нанесенням шлікеру з дослідних фрит на випалену заґрунтовану поверхню зразків із сталі 08КП (при 850°C) з послідуочим сушінням та випалом склошару в інтервалі температур 780–820°C. Емалевий шлікер готували за рецептом, мас.ч.: 100,0 фрити; 6,0 полоської глини ПЛГ-2; 0,05 KCl; 0,05 NaCl; 0,1 NaNO₃; 40,0 мл води.

Експериментальними дослідженнями та їх аналізом був визначений оптимальний температурно-часовий режим випалу покриттів: 790–800°C, 4 хвилини в муфельній печі. При цьому склопокриття мають щільну і гладку білу поверхню (КДВ=77,74–78,71%) з ніжним блакитним відтінком, що відповідає вимогам стандарту [5]. Результати вимірювань та розрахунків оптико-колірних показників синтезованих емалевих покриттів наведені в таблиці і на рис. 1. Із отриманих даних слідує, що введення до складу емалі незначної кількості оксидів кобальту та нікелю сприяє в процесі випалу покриттів кристалізації діоксиду титану, із емалей такого складу, в формі анатазу, наслідком чого і є блакитний відтінок отриманих емалевих покриттів.

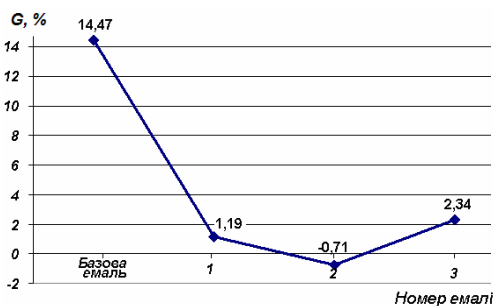


Рис. 1. Значення жовтизни дослідних покриттів

Малі добавки окремих компонентів до складу силікатних матеріалів, як відомо з літературних даних [6], впливають на процес кристалізації титановмісних фаз (рутилу, анатазу, титанатів кальцію, магнію, алюмінію). Катіони модифікатори M⁺ і M⁺² сприяють утворенню титанатних комплексів у струк-

турі скла типу [TiO_{6/2}]²⁻M₂⁺ або [TiO_{6/2}]²⁻M⁺² і тим самим сприяють вбудовуванню вказаних іонів у сітку скла, знижуючи вихід рутилу.

Виділення анатазу у вигляді сфероїдальних кристалів починається при температурі вище 600°C і стає особливо інтенсивним в інтервалі 620–720°C. Завдяки малим розмірам кристалів анатазу покриття титанова емаль набуває блакитного відтінку. Найбільша білизна цих покриттів відмічається у випадку переваги часток анатазу порядку 0,2 мкм і досягає ~82% після випалу при 700°C і ~86% – після випалу при 790°C [6].

Анатаз кристалізується разом з рутилом і при температурі вище 800°C переходить в рутил, причому цей перехід не поліморфне перетворення, а результат переходу анатазу в розплав з подальшим виділенням із нього у вигляді кристалів рутилу, які ростуть на первинних матричних зародках цієї різновидності діоксиду титану [1].

Як показали наші дослідження, кращий білий колір з блакитним відтінком мали склопокриття з достатньо низькими показниками жовтизни G (від -0,71 до 2,34%). При цьому слід відмітити, що коефіцієнт дифузного відбиття вказаних покриттів є дещо нижчий, ніж у базового склошару. Зазначене можна пояснити кристалізацією в емалевому покритті саме анатазної нанофази, а також наявністю незначної кількості (0,01–0,045 мас.ч.) забарвлюючих оксидів металів змінної валентності (кобальту і нікелю), які надають склошару слабкого ніжного блакитного відтінку завдяки чому і знижується значення їх КДВ до 77,7%. За візуальним сприйняттям такі покриття, однак, більш білі у порівнянні з склошаром вихідної емалі [7].

Рентгенофазові дослідження розроблених емалевих покриттів (рис. 2) показали, що присутність у їх складі оксидів кобальту і нікелю викликає стабілізацію анатазної форми діоксиду титану, що викристалізовується при вторинному термообробленні склошару. Зокрема додавання вже незначної їх кількості (по 0,01 мас.ч.) обумовлює перевагу кількості анатазу над рутильною формою в емалевому покритті. Підвищення ж кількості оксидів CoO та NiO до 0,015 та 0,03–0,045 мас.ч., відповідно, викликає практично повну стабілізацію анатазної форми TiO₂ в склошарі.

Таким чином, за результатами визначення якісних, оптичних і колірних показників розроблених емалевих покриттів на основі безфтористих фрит встановлено, що вони (на відміну від базово-

Властивості білих емалевих покриттів, випалених при температурі 800°C

№ покриття	Координати кольору			Координати колірності		КДВ, %	КДзВ, %	G, % (жовтизна)
	X	Y	Z	x	y			
Базове	71,41	74,95	76,21	0,3208	0,3367	82,72	76	14,47
1	69,45	73,17	83,32	0,3075	0,3248	79,99	80	1,19
2	69,07	72,01	83,89	0,3070	0,3200	78,02	81	-0,71
3	68,64	72,27	81,29	0,3088	0,3252	77,74	81	2,34

го) мають гладку блискучу поверхню з нижнім блакитним відтінком, що підтверджується значно нижчими показниками жовтизни ($-0,71-2,34\%$).

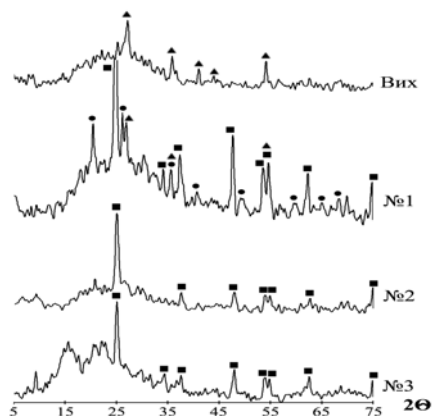


Рис. 2. Рентгенограми дослідних емалевих покриттів:
 ■ – анатаз (TiO_2); ● – в-кварц (SiO_2);
 ▲ – рутил (TiO_2)

Розроблені титанвміщуючі емалеві покриття з забарвлюючими оксидами CoO і NiO та солями електролітами (KCl , NaCl , NaNO_3) випробувані у виробничих умовах при випалі в конвеєрній печі і підтвердили їх якісні характеристики та запропоновані для більш широкого випробування при емалюванні сталевих посуду, деталей газових та електричних плит та ін.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технология эмали и защитных покрыти*: учеб. пособ. / Ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина и др. – Харьков: НТУ, «ХПИ», Новочеркасск, ЮРГТУ (НПИ), 2003 – 484 с.
2. *Компаратор цвета КЦ-3*: техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М.: ВНИИ полиграфия, 1990. – 68 с.
3. *Колориметр «Спектротон»*: техническое описание и инструкция по эксплуатации. – Чирчикское ОКБА НПО «Химавтоматика», 1989. – 40 с.
4. *Пат. 78117 Україна*, МПК7 С 03 С 8/02, С03С 8/12 Безфториста фритта для білих та світлозабарвлених покриттів / Білий Я.І., Кислична Р.І., Науменко С.Ю., Нагорна Т.І. (Україна). – № а 200503829; Заявл. 22.04.05; Опубл. 15.02.07, Бюл. № 2. – 3 с.
5. *ДСТУ 3276-95*. Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия. – Введ. 1997. 01.01. – К.: Изд-во стандартов Украины, 1997. – 21с.
6. *Роль малых добавок при кристаллизации титаносодержащих кристаллических фаз в стеклокристаллических материалах*. / Н.М. Павлушкин, Р.Я. Ходаковская, Г.А. Эллен, Т.Д. Донская // *Силикатные материалы для строительства и техники*. – 1985. – Вып.137. – С.131-140.
7. *Пат. 92429 Україна*, МПК7 С 03 С 8/02, С03С 8/12 Безфториста склоемалева фрита для покриттів білого кольору / Білий Я.І., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Нагорна Т.І. Науменко С.Ю., (Україна). – № а 200911353; Заявл. 09.11.09; Опубл. 25.10.10, Бюл. № 20 – 4 с.

Надійшла до редакції 1.12.2011