

## РОЗРОБКА СКЛООСНОВИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ДЕКОРАТИВНОГО ПОКРИТТЯ НА МІДІ ТА АЛЮМІНІЇ

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

Розрахунковим методом отримано склади безсвинцевих емалей з заданими властивостями і експериментально встановлено їх можливість використання для художнього нанесення на мідь та алюміній.

Емальовані вироби з алюмінію та міді останнім часом знаходять все більш широке застосування у побуті, техніці та будівництві. Склоемалеві покриття на вказаних металах мають різне функціональне призначення. Найбільш часто використовують їх для декорування поверхні металу.

Хімічний склад відомих декоративних емалей для алюмінію та міді суттєво відрізняється від хімічного складу емалей для чорних металів. Найбільш суттєва їх відмінність – вміст значної кількості оксиду свинцю (до 70%). Вказаний компонент забезпечує одержання легкоплавких покриттів при температурах, які значно менші, ніж температури плавлення алюмінію та міді (відповідно 659 та 1083°C), а також сприяє підвищенню значень ТКЛР покриттів до ТКЛР відповідних металів.

Проте, як відомо, сполуки свинцю є високовартісними компонентами емалей та відносяться до речовин, які шкодять здоров'ю людини. Вказане спонукає науковців до здійснення досліджень та розробки для кольорових металів нових легкоплавких емалей, які не вміщують свинцеві сполуки.

Як показують дані технічної літератури [1–3], безсвинцеві легкоплавкі емалі для кольорових металів можна одержати в оксидній системі  $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ – $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{MeO}$ – $\text{Me}_2\text{O}$ . При цьому необхідно відмітити, що вміст компонентів у відомих складах емалей коливається в доволі широких межах (мас. %):  $\text{SiO}_2$  25–60;  $\text{TiO}_2$  8–25;  $\text{V}_2\text{O}_5$  6–11;  $\text{CaO}$  2–10;  $\text{BaO}$  10–16;  $\text{ZnO}$  2–10;  $\text{Na}_2\text{O}$  12–30;  $\text{K}_2\text{O}$  5–11.

Враховуючи це метою роботи є обґрунтований вибір хімічного складу безсвинцевих базових стекел для одержання декоративних емалевих покриттів на алюмінії та міді.

Вибір хімічного складу базових стекел для одержання покриттів виконували в два етапи: роз-

рахунковий та експериментальний.

Спочатку, використовуючи розрахункові методи визначення властивостей стекел в залежності від їх складу, було обрано ряд стекел, які за значеннями ТКЛР та показниками заломлення можуть бути перспективними для одержання декоративних покриттів на алюмінії та міді. При цьому враховували наступне:

- значення ТКЛР емалі повинно бути максимально наближене до значень ТКЛР металів, і відповідно, для алюмінію повинно дорівнювати не менше  $140 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, а для міді – не менше  $110 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Стекла, які задовольняють цій умові вміщують, як правило, значну кількість оксидів лужних металів, за рахунок яких досягається необхідна в'язкість розплавів при температурах випалу покриттів та забезпечується одержання емальованих виробів з мінімально можливою деформацією;

- для одержання покриттів з максимальним блиском обирали стекла, які б мали розрахункові значення показника заломлення не менше 1,6.

Розрахунок властивостей стекел виконували за допомогою методик, які запропоновано в [4–6]. Враховуючи, що формули, які описують залежність вказаних властивостей скла від його оксидного складу є рівняннями першого порядку, то вибір складу скла з заданим комплексом властивостей виконували методом лінійного програмування на ЕОМ. Розрахункові склади базових стекел надано в табл. 1.

Таблиця 1  
Розрахункові склади стекел, мас. %

Компоненти	Номер скла				
	1 <sub>Al</sub>	2 <sub>Al</sub>	3 <sub>Cu</sub>	4 <sub>Cu</sub>	5 <sub>Cu</sub>
$\text{SiO}_2$	25,1	24,5	25,0	38,0	25,0
$\text{TiO}_2$	13,7	12,6	25,0	8,0	16,2
$\text{V}_2\text{O}_5$	11,6	9,2	6,9	14,0	14,0
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	27,2	33,4	17	24,3	25,9
$\text{BaO}+\text{CaO}$	22,4	20,5	–	–	–
$\text{BaO}+\text{ZnO}$	–	–	41,0	18,0	32,2

З метою експериментальної перевірки властивостей стекл і придатності для одержання обрані стекла були сплавлені в лабораторних умовах при температурі 1100°C. Тривалість варіння 1 год. Температурний коефіцієнт лінійного розширення та температура початку розм'якшення (ТПР) визначені дилатометричним методом [4], показник заломлення стекл – імерсійним методом [7].

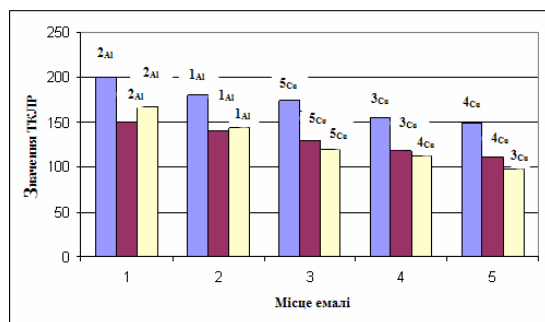
В табл. 2 надано експериментальні значення ТКЛР дослідних стекл, а також ТКЛР, який розрахований різними методами.

Таблиця 2

**Розрахункові та експериментальні значення ТКЛР**

Номер скла	Розрахункові значення ТКЛР·10 <sup>7</sup> , град <sup>-1</sup>		Експериментальне значення ТКЛР·10 <sup>7</sup> , град <sup>-1</sup>
	за методом Дьомкіної	за методом Вінкельмана-Шотта	
1 <sub>Al</sub>	180,1	140,2	144,0
2 <sub>Al</sub>	199,9	150,2	167,5
3 <sub>Cu</sub>	155,9	117,5	98,2
4 <sub>Cu</sub>	149,1	110,4	112,3
5 <sub>Cu</sub>	174,5	130,2	120,3

Розрахункові значення ТКЛР за Вінкельманом-Шотта найбільш близькі до експериментальних. Величина відхилень складає 1,7–10,2%. В той же час аналогічні відхилення за методом Дьомкіної – 25–50%. Якщо побудувати діаграми значень ТКЛР розрахункових і експериментальних, причому розташувати склади у порядку зменшення ТКЛР, то можна зробити наступні висновки (рисунок). Обидва розрахункових методи дають можливість спостерігати загальну тенденцію зміни ТКЛР в залежності від складів, більше того майже аналогічна тенденція проявляється і з експериментальними значеннями, за винятком зміни в порядку розташування складів 3<sub>Cu</sub> та 4<sub>Cu</sub>. Вірогідно цей факт можна пояснити тим, що склооснови 3<sub>Cu</sub> і 4<sub>Cu</sub> значно відрізняється від інших вмістом SiO<sub>2</sub> та TiO<sub>2</sub>, які за Аппеном [3] являються компонентами з непостійними парціальними коефіцієнтами.



Розрахункові та експериментальні значення ТКЛР

Показник заломлення дослідних емалей (табл. 3) вище ніж показник заломлення кришталю (n<sub>d</sub>=1,55). Тож можна передбачити високий блиск покриттів.

Таблиця 3

**Температура початку розм'якшення та показник заломлення розроблених емалей**

Номер скла	ТПР, °C	n <sub>d</sub>
1 <sub>Al</sub>	450	1,656
2 <sub>Al</sub>	380	більш 1,687
3 <sub>Cu</sub>	540	більш 1,687
4 <sub>Cu</sub>	550	1,609
5 <sub>Cu</sub>	480	1,628

Зважаючи на температуру початку розм'якшення, можливо спрогнозувати вірогідну температуру оплавлення емалі на підкладці. Вона повинна бути вища на 150–200°C. Тому усі п'ять складів емалей можуть бути використані у якості покриття на міді. Для нанесення на алюміній – тільки емалі 1<sub>Al</sub>, 2<sub>Al</sub>, так як вони мають достатньо високий ТКЛР та низьке значення ТПР.

Розроблені емалі були нанесені шлікерним способом на обезжирені підкладки. Для приготування шлікеру, склофрити розтирали в агатовій ступці та ситовим методом відбирали частки розміром – 85–100 мкм. Рецепт приготування шлікеру, мас.ч.: фрита – 100, вода – 40. Емалі для алюмінію випалювали при температурах 600, 650°C, для міді – 650, 700, 750°C протягом 2 хв.

Якість покриття оцінювали візуально. Найкращими за якісними показниками і блиском є склооснова 1<sub>Al</sub> з оптимальною температурою випалу 600°C, що задовольняє вимогам емалей для алюмінію та 5<sub>Cu</sub> з оптимальною температурою випалу 700°C. Покриття прозорі з високим блиском та зчепленням з металевими основами.

З метою отримання кольорових покриттів перевірено два методи забарвлення склоемалей: пігментний – під час приготування шлікеру та іонний – при додаванні компонентів хромофорів під час варіння емалей.

Пігменти різних виробників вводили на помел у кількості 2–12%. Використовувались пігменти синього, жовтого, вишневого, бузкового, зеленого кольорів. Кількість шарів покриття – не менше 2. Після візуального аналізу якості випалених покриттів зроблено висновок, що пігментний метод забарвлення розроблених склоемалей не забезпечує отримання стабільних яскравих кольорів.

В шихту склооснов 1<sub>Al</sub> та 5<sub>Cu</sub> додавали в різних співвідношеннях CoO, CuO, CeO<sub>2</sub>, варили при температурі 1000°C, фритували сухим способом. Отримані яскраво забарвлені з високим блиском стекла наносили на мідь та алюміній і випалювали згідно з наведеною вище технологією. Покриття характеризувались високим блиском, на-

сиченим кольором та наступною гамою: синьо-фіолетовий, морської хвилі, світло-гірчичний, жовто-зелений.

Таким чином були розроблені нові склади безсвинцевих склооснов з блиском до 92%. Емаль  $I_{Al}$  може бути рекомендована для художнього та захисного нанесення на алюміній, а емаль  $5_{Cu}$  для нанесення на мідь. Отримання якісних кольорових покриттів на основі дослідних стекол можливе у разі іонного забарвлення при додаванні компонентів —хромофорів підчас варіння емалей.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Варгин В.В.* Эмалирование металлических изделий. — М.: Ленинград, 1962. — 547 с.
2. *Брагина Л.Л.* Технология эмали и защитных покрытий. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. — 483 с.
3. *Аппен А.А.* Химия стекла. — Л.: Химия, 1976. — 296 с.
4. *Термическое* расширение стекла / О.В. Мазурин, А.С. Тотеш, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская — Л.: Изд-во Наука, 1969. — 216 с.
5. *Дёмкина Л.И.* Новая система расчета КТР силикатных стёкол // Стекло и керамика. — 1960. — № 10. — С.5-11
6. *Голеус В.И., Маховская И.А.* Расчет термического коэффициента линейного расширения боросиликатных стекол // Вестник НТУ «ХПИ». — 2004. — № 32.— С.50-53.
7. *Вербицкий П.Г.* Основы кристаллооптики и методы изучения минералов под микроскопом. — Днепропетровск, 1973. — 95 с.

Надійшла до редакції 5.12.2012