

УДК 666.293

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

## ВПЛИВ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕМАЛЕВИХ СТЕКОЛ І ПОКРИТТІВ СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

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

Знайдено коригування відомого хімічного складу стекел системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  з метою покращення їх фізико-хімічних властивостей шляхом введення до складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Встановлено залежність властивостей синтезованих склофрит від хімічного складу, отримані напівпрозорі склопокриття та досліджено зміну їх оптичних показників. Вивчено вплив керамічного пігменту № 180 на предмет одержання безфтористих безборних склоемалевих покриттів коричневого кольору, встановлено його оптимальну концентрацію. Одержані емалеві покриття з визначеними оптико-колірними характеристиками, які можуть бути використані при емальованні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

Емальовані вироби різного функціонального призначення знайшли широку сферу використання серед інших товарів народного споживання. Однак, швидкоплинність часу та розвиток промисловості завжди потребує вдосконалення вже існуючих та розробку нових більш екологічно чистих емалей, особливо це стосується склоемалевих покриттів, що безпосередньо контактують з харчовими середовищами, а вміст токсичних компонентів строго контролюється ГОСТами [1,2].

В зв'язку з зазначеним, нами були знайдені дослідження, спрямовані на одержання безфтористих безборних яскравозабарвлених емалевих покриттів. В якості вихідного складу було обрано малокомпонентну емаль № 19, що була раніше розроблена на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ „Українського державного хіміко-технологічного університету”, м. Дніпропетровська (рис. 1.) [3], до складу якої входять оксиди:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{TiO}_2$  та характеризується вона наступними властивостями: температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) –  $113,8 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ , температурою початку розм'якшення (ТНР) –  $747,1^\circ\text{C}$ , логарифмом в'язкості ( $\ln \eta$ ) – 4,1, водостійкістю  $0,42 \text{ см}^3/\text{г}$  (III гідролітичний клас), розтічністю фрити – 36,0 мм, а покриття на її основі – коефіцієнтом дифузного відбиття (КДВ) – 13,57% та дзеркального відбиття – 75%.

З метою покращення властивостей емалевих фрит і покриттів досліджуваний оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вивчався у кількості 1,25–2,5 мас.% введений як замість оксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ), так і понад 100 мас.%.

Для приготування шихт дослідних емалевих стекел використовували такі сировинні матеріа-

ли: кварцовий пісок, діоксид титану, селітру натрієву, соду кальциновану, крейду та технічний глинозем. Шихти плавилі за встановленою методикою [4] впродовж 70–75 хв з наступною granulacją їх розплавів на воду.

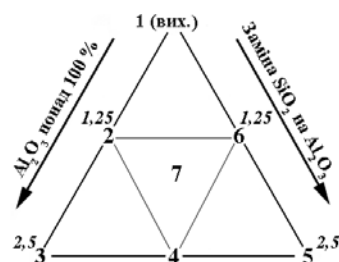


Рис. 1. Номери емалей відповідно до плану експерименту

Для одержаних фрит та покриттів були визначені основні властивості експериментальним і розрахунковим шляхом.

Визначення водостійкості [5] свідчить про те (рис. 2,а), що дослідні емалеві фрити характеризуються III гідролітичним класом; зі збільшенням концентрації  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі дослідних фрит водостійкість в обох випадках незначно підвищується, особливо при введенні його замість  $\text{SiO}_2$  (вилуговуваність зменшується до  $0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ ) та до  $0,31 \text{ см}^3/\text{г}$  – при добавці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  понад 100 мас.%, що узгоджується з літературними даними [6], а саме, введення глинозему до складу стекел та емалей в кількості до 3% сприяє підвищенню їх хімічної стійкості. Зазначене пов'язане з тим, що при вказаній кількості лужних оксидів (20,0 мас.%) в базових стеклах іон алюмінію вбудовується у сітку скла в якості сіткоутворювача, що можливо

завдяки утворенню угруповання  $[AlO_4]Na$ . При цьому відбувається локалізація лужного катіона на тетраедрі з організуючим катіоном алюмінію за рахунок чого і зростає водостійкість склофрит [7].

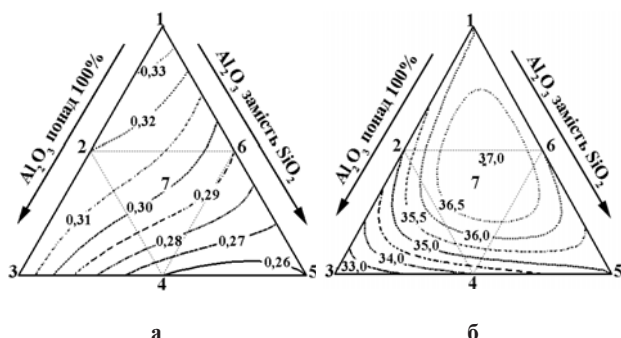


Рис. 2. Залежність водостійкості (а) емалевих фрит (см<sup>3</sup>/г) та розтічності (б) розплавів фрит (мм) від вмісту  $Al_2O_3$

Розтічність розплавів синтезованих фрит (рис. 2,б), яка знаходиться в межах 33–37 мм була визначена нами за загальноприйнятою методикою [5] при температурі 860°C. Відмічена наступна їх залежність (рис. 2,б), що введення  $Al_2O_3$  понад 100 мас.% сприяє більш інтенсивному зниженню розтічності дослідних стекл (з 37 до 33 мм, покриття № 2 та № 3) в порівнянні з аналогічним вмістом введенням замість  $SiO_2$  (з 37 до 35 мм, покриття № 6 та № 5). Зниження розтічності розплавів синтезованих стекл в обох випадках можна пояснити тим, що  $Al_2O_3$  є більш тугоплавким оксидом ( $t_{пл}=2050^\circ C$ ) в порівнянні з  $SiO_2$  ( $t_{пл}=1713\pm 5^\circ C$ ) і введення його до складу емалей понад 100% викликає підвищення температури плавлення, часткова ж заміна  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  також сприяє зростанню в'язкості розплавів [6,8].

Склоемалеві покриття отримали за попередньо встановленою технологією [4]. Для них визначили якість (візуально) та оптичні характеристики за допомогою компаратора кольору КЦ-3 [9] та блискоміра ФБ-2 [10].

В результаті візуального аналізу та обробки визначених характеристик склопокриттів, одержаних на базі стекл системи  $Na_2O-CaO-TiO_2-SiO_2$  встановлено, що покриття одержані при додаванні  $Al_2O_3$  в базове скло понад 100% забезпечують поступове зниження показників блиску від 75% до 67% покриття № 3 (рис. 3), а при заміні 1,25 мас.%  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  блиск дещо підвищується до 78% (покриття № 6) та до 77% (покриття № 5) в порівнянні з покриттям № 1 (75%).

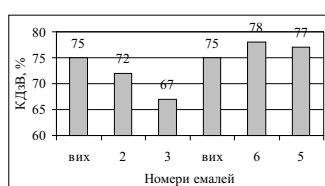


Рис. 3. Залежність блиску покриттів (%) від вмісту  $Al_2O_3$

Зниження блиску емалевих покриттів пов'язано безумовно з тим, що  $Al_2O_3$  з одного боку є тугоплавким оксидом і підвищує в'язкість скло-розплаву, а з іншого – сприяє кристалізації глушників та при співвідношенні  $TiO_2:Na_2O < 1$  – викликає поверхневу кристалізацію [8]. При цьому протидіючі процеси, що відбуваються у дослідному склі при зміні їх хімічного складу, обумовлюють різний характер зміни блиску при введенні  $Al_2O_3$  понад 100% і замість  $SiO_2$ , вважаємо, що зниження показника КДЗВ до 67% при введенні  $Al_2O_3$  понад 100% (рис. 3) пов'язане з тим, що зі зменшеною кількістю  $SiO_2$  у таких емалях відбувається руйнація просторової сітки із кремнекисневих тетраедрів і створюються сприятливі умови термообробленні [3].

Крім зазначеного, введення до складу базового скла  $Al_2O_3$  понад 100% – викликає зниження коефіцієнта дифузного відбиття покриттів з 13,57 до 10,73%, а вміст  $Al_2O_3$  замість  $SiO_2$  викликає зростання цього показника від 13,57 до 23,6%, що можна пояснити позитивним впливом  $Al_2O_3$  на кристалізацію діоксиду титану [8] (рис. 4).

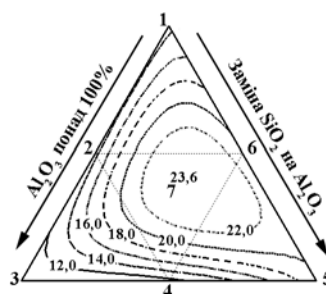


Рис. 4. Залежність КДВ покриттів (%) від вмісту  $Al_2O_3$  у їх складі

Отже, аналіз властивостей синтезованих фрит та покриттів свідчить про те, що введення тугоплавкого оксиду алюмінію до складу безфтористої безборної емалі понад 100 мас.% сприяє незначному зниженню ТКЛР (від  $113,8$  до  $111,8 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>), покращенню водостійкості емалевих фрит (з 0,42 до 0,31 см<sup>3</sup>/г) при цьому показники ТПР та  $\ln h$  практично не змінюються. Заміна  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  вищу ТКЛР до  $115,4 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> та водостійкість дослідних фрит (0,42–0,26), ТПР знижується (від 747,1 до 731,9°C). Крім відміченого, додаткове введення до складу емалі  $Al_2O_3$  забезпечує одержання склоемалевих покриттів з показниками блиску до 78% та КДВ до 23,6%, що спонукає на виявлення можливості використання їх в якості базових для одержання безфтористих безборних яскравозабарвлених склопокриттів.

Враховуючи попередні дослідження [4] та з метою розширення колірної гами і в зв'язку з підвищеним попитом на яскравозабарвлені покриття робота була спрямована на одержання склоемалевих покриттів коричневого кольору. На по-

## Оптико-колірні характеристики дослідних емалевих покриттів коричневого кольору випалених в камерній муфельній печі (830°C, 4 хв)

№ покриття	Кількість пігменту, мас.ч.	КДВ, %	КДЗВ, %	Координати кольору			Координати колірності		Чистота кольору, %	Довжина хвилі, нм
				X	Y	Z	x	y		
1-1	3,0	7,58	67	10,29	9,820	2,828	0,4938	0,3893	17	630
2-1		7,64	47	12,82	9,933	2,828	0,5012	0,3881	18	620
3-1		7,81	39	13,02	9,988	2,771	0,5051	0,3873	19	620
4-1		7,67	43	13,03	9,988	2,799	0,5047	0,3868	21	620
5-1		7,85	66	12,94	9,933	2,828	0,5035	0,3864	20	620
6-1		7,51	52	12,56	9,783	2,714	0,5013	0,3903	21	615
7-1		7,61	73	13,02	10,02	2,828	0,5032	0,3873	20	620
1-2	4,0	7,41	69	11,85	9,391	2,799	0,4928	0,3906	16	620
2-2		7,22	62	12,18	9,428	2,742	0,5001	0,3871	17	630
3-2		7,33	43	12,67	9,708	2,799	0,5032	0,3855	18	620
4-2		7,28	56	11,99	9,484	2,828	0,4934	0,3901	20	615
5-2		7,32	54	12,32	9,577	2,857	0,4977	0,3868	15	625
6-2		7,23	57	12,11	9,428	2,714	0,4994	0,3886	18	620
7-2		7,48	72	12,52	9,838	2,914	0,4954	0,3892	16	620
1-3	5,0	7,35	71	12,18	9,596	2,799	0,4956	0,3903	16	620
2-3		7,22	65	12,05	9,484	2,799	0,4951	0,3897	16	620
3-3		7,33	60	12,33	9,614	2,714	0,5001	0,3898	18	620
4-3		7,26	60	12,40	9,652	2,828	0,4984	0,3878	16	625
5-3		7,30	72	12,53	9,764	2,828	0,4988	0,3885	15	620
6-3		7,21	65	12,19	9,577	2,799	0,4962	0,3897	16	620
7-3		7,30	73	12,05	9,503	2,885	0,4932	0,3886	15	625
1-4	6,0	7,31	69	12,65	9,764	2,828	0,5012	0,3867	16	620
2-4		7,19	65	12,20	9,540	2,771	0,4977	0,3891	16	620
3-4		7,30	57	12,82	9,633	2,799	0,5076	0,3814	17	630
4-4		7,10	58	12,51	9,521	2,828	0,5033	0,3829	16	620
5-4		7,22	70	12,57	9,820	2,828	0,4985	0,3893	15	620
6-4		7,19	67	12,34	9,670	2,857	0,4962	0,3888	15	620
7-4		7,27	73	12,29	9,652	2,857	0,4956	0,3891	16	620
1-5	7,0	7,24	63	11,87	9,354	2,796	0,4943	0,3892	16	620
2-5		7,15	60	11,77	9,243	2,654	0,4974	0,3903	15	620
3-5		7,28	55	11,92	9,446	2,908	0,4910	0,3890	15	620
4-5		6,97	56	11,76	9,298	2,711	0,4949	0,3910	15	620
5-5		6,90	51	11,87	8,892	2,428	0,4119	0,3883	14	620
6-5		6,68	60	11,16	8,817	2,570	0,4951	0,3909	15	620
7-5		7,24	63	12,08	9,557	2,796	0,4945	0,3909	15	620

мел дослідних фрит додавали коричневий керамічний пігмент № 180 в кількості від 3,0 до 7,0 мас.ч. В промислових умовах для виготовлення аналогічних емалевих покриттів використовують такий пігмент в кількості 5–6 мас.ч., однак емалева фрита (основа) забарвлена оксидами заліза, хрому та марганцю, що даються на варку, в результаті чого

такі покриття є більш високовартісними, крім цього, містять  $\text{V}_2\text{O}_5$  (9,2 мас.%), що контролюється держстандартами [1,2].

За традиційною технологією нами одержані емалеві безфтористі безборні покриття коричневого кольору, які оцінювали як візуально, так і за допомогою оптичних приладів [9,10]. Оптико-

колірні характеристики емалевих покриттів надані в таблиці.

Як слідує з наведених даних (таблиця, рис. 5) зі збільшенням вмісту керамічного пігменту від 3,0 до 7,0 мас.ч. у складі дослідних емалевих покриттів коефіцієнт дифузного відбиття поступово знижується з 7,85% (при 3,0 мас.ч.) до 6,68% (при 7,0 мас.ч.), що говорить про одержання покриттів з більш насиченим склошаром.

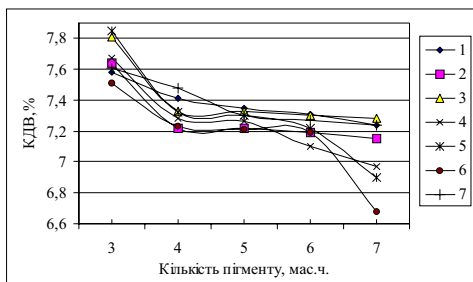


Рис. 5. Залежність КДВ (%) покриттів від кількості пігменту

Дослідження показали, що для вказаних покриттів при введенні до їх складу 3,0 мас.ч. керамічного пігменту характерним є зниження коефіцієнта дзеркально відбиття (рис. 6) в порівнянні зі слабкозаглушеними покриттями (рис. 3). Однак, збільшення концентрації пігменту до 5,0 мас.ч. сприяє покращенню показника блиску дослідних емалей, що видно на рис. 6.

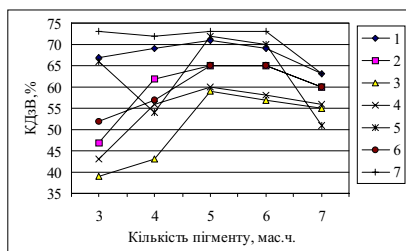


Рис. 6. Залежність КДЗВ (%) покриттів від кількості пігменту

Вказане пояснюється тим, що для одержання коричневих покриттів широко використовують пігменти, які вміщують чисті оксиди заліза ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), або їх суміші з іншими компонентами ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnO}_2$ ), а оксид заліза, в свою чергу, виступає в якості плавня та надає легкоплавкості емалям, позитивно впливаючи на блиск покриттів [11]. Подальше підвищення концентрації керамічного пігменту призводить до погіршення значень блиску склошару, за рахунок збільшення у складі пігменту сульфатів заліза, що призводить до тускніння емалі [8]. Чистота кольору для дослідних покриттів коливається в межах 14–21% (рис. 7), найбільш стабільною, що коливається в межах 15–16%, є у покриттів із вмістом коричневого керамічного пігменту в кількості 5,0–6,0 мас.ч. Довжина хвилі

коричневих покриттів знаходиться у вузьких межах і складає 615–630 нм, свідчить про стабільність кольору одержаних покриттів і відповідає помаранчевій та червоній частинам спектра.

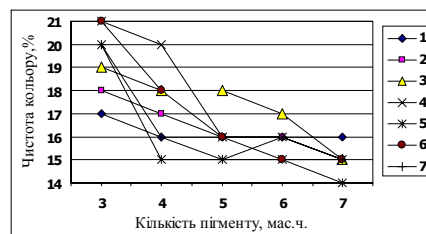


Рис. 7. Залежність чистоти кольору (%) покриттів від кількості пігменту

В результаті досліджень нами була виявлена оптимальна концентрація керамічного пігменту № 180 в кількості 5,0 мас.ч., що дозволяє одержати якісні склоемалеві покриття коричневого кольору. На рис. 8 та 9 наведені основні оптико-колірні характеристики дослідних безфтористих безборних емалевих покриттів.

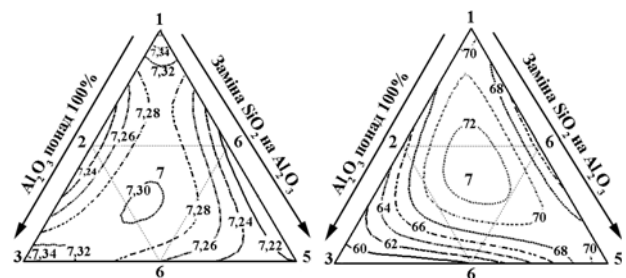


Рис. 8. Залежність КДВ (а) та КДЗВ (б) покриттів від раціонального вмісту пігменту

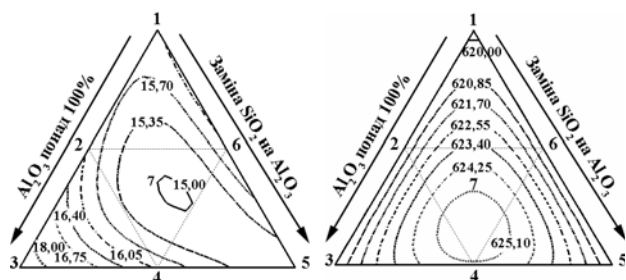


Рис. 9. Залежність чистоти кольору (а) та довжини хвилі (б) покриттів від раціонального вмісту пігменту

Слід відмітити, що синтезовані емалеві покриття коричневого кольору, які мають добру заглушеність, щільний та гладкий склошар, характеризуються коефіцієнтом дифузного відбиття (рис. 8,а), що знаходиться у вузькому інтервалі значень (від 7,21 до 7,35%), це дає можливість одержувати такі покриття на будь-якій із розроблених слабкозаглушених емалей. Показники блиску мають задовільні значення 60–73% (рис. 8,б). Чистота кольору (рис. 9,а) таких покриттів коливається від 15 до 18%, що є характерним для

такого кольору. Довжина хвилі (рис. 9,б) також коливається у вузьких межах і при цьому складає 620–625 нм, що відповідає помаранчево-червоній частині спектра та характеризується стабільними колірними показниками.

Для одержаних емалевих покриттів коричневого кольору визначили стійкість до дії 4%-вої оцтової кислоти. Встановлено, що всі дослідні безфтористі безборні емалеві покриття витримують дію кислоти протягом 10 хв, що відповідає вимогам стандартів до них [2].

#### Висновки

Здійснено коригування хімічного складу стекл системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  з метою покращення їх фізико-хімічних властивостей шляхом введення до складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в кількості 1,25–2,5% як замість  $\text{SiO}_2$ , так і понад 100%.

Встановлено залежність властивостей синтезованих склофрит від хімічного складу емалей, одержані напівпрозорі склопокриття з показниками блиску 67–78% та КДВ 10,73–23,6%.

Вивчено вплив керамічного пігменту № 180 на предмет одержання безфтористих безборних склоемалевих покриттів коричневого кольору, досліджено його різні концентрації на оптико-колірні характеристики склошару та встановлено раціональний вміст пігменту.

Одержані емалеві покриття з щільною, гладкою, блискучою поверхнею з визначеними оптико-колірними характеристиками, які потребують промислових випробувань на предмет їх використання при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення. Використання розроблених безфтористих безборних емалевих покриттів коричневого кольору в емалювальній галузі промисловості дозволить зменшити витрати на сировинні матеріали і, як наслідок цього, покращити економічний та екологічний стан підприємства.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *ГОСТ 24788-2001*. Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия – Введен 2002.09.01. – Минск.: Межгосударственный стандарт, 2001. – 14 с.
2. *ДСТУ 3276-95*. Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия – Введ. 1997-01-01. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 24 с.
3. *Дослідження* склоутворення та властивостей стекл 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. хімії и хим. технологии*. – 2012. – № 5 – С.162-165.
4. *Дослідження* безфтористих безборних стекл в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  та одержання на їх основі яскравозабарвлених емалевих покриттів / Я.І. Білий, К.В. Павлова, Н. А. Мінакова, Р.І. Кислична // *Вопр. хімії и хим. технологии*. – 2013. – № 2 – С.106-110.
5. *ГОСТ 24405 – 80*. Эмали силикатные (фритты). Технические условия. – Введ. 30.09.80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 18 с.
6. *Технология стекла* / Под. ред. И.И. Китайгородского. – М.: 1961. – 623 с.
7. *Исследования* стеклообразования в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  с целью выбора основы для синтеза белых безборных эмалей / Я.И. Белый, Н.В. Попов. // *Зб. наук. праць*. – 1981. – С.71-72.
8. *Петцольд А.* Эмаль. – М.: Металлургиздат, 1958. – 512 с.
9. *Компаратор* цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. БШ 2.850.212.ТО. – ПО ЗОМЗ. – 1990. – 68 с.
10. *Блескомер* фотометрический ФБ -2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. – М.: ВНИИ полиграфия, 1984. – 24 с.
11. *Беленький, Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 576 с.

Надійшла до редакції 26.04.2013