

УДК 666.293: 666.29.051

Білий Я.І., Пономарчук С.М., Науменко С.Ю.,
Кислична Р.І.

СПОСОБИ ОТРИМАННЯ СВІТЛОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕЙ

У даній роботі узагальнені способи одержання світлозабарвлених титанових емалей і представлено один з перспективних напрямків їх подальшого розвитку.

EXPEDIENTS OF DERIVING OF LIGHT-PIGMENTED ENAMELS

In the given operation the expedients of deriving of light-pigmented titanium enamels are extended, and one of perspective directions of their further development is submitted.

Підвищення техніко-економічних показників емалювання виробів побутового призначення та покращення їх якості можливо за рахунок застосування нових силікатних емалей із зниженими температурами варки і випалу покриттів, які не вміщують шкідливих компонентів.

Якість емальованих виробів забезпечують покривні емалі. Від них залежать декоративні та експлуатаційні властивості емальованої продукції різного призначення.

Одним з розповсюджених видів покривних емалей є титанові, які відрізняються високим ступенем глушіння, а тому наносяться тонким шаром. Це забезпечує зменшення витрат емалей і високу стійкість покриттів до удару, згину, різкої зміни температур при експлуатації емальованих виробів [1].

Більш поширеними є фторвміщуючі титанові емалі, використання яких пов'язане з високою леткістю сполук фтору при варці скла і випалі покриттів, що негативно впливає на здоров'я людей і навколишнє середовище.

Титанові фрити використовують для одержання білих і кольорних покриттів. Забарвлення емалей засновано на вибіркового поглинанні світла у видній області спектру і виникає в результаті взаємодії фотонів з легко збудженими електронами під дією абсорбції визначеної видної області спектру. Забарвлення скла і емалі може досягатися впровадженням іонів додаткових груп у структуру.

Для одержання титанових покриттів пастельних тонів барвники вводять у шихту емалей [1]. Забарвлюючі оксиди кобальту, хрому, міді, нікелю та інш. під час варки повністю розчиняються у розплаві емалі. Це потребує виготовлення великої кількості різнозабарвлених фрит, окремих печей або промивки їх після кожного кольору емалевих розплавів і зміни режимів варки та інших факторів для різних за природою забарвлюючих компонентів. Введення 1,0-4,0 мас. % NiO дає фіолетовий, червоно-коричневий або жовто-коричневий колір різних відтінків; кольори від кремового до зелено-жовтого одержують з добавками 0,0125-2 мас. % Cr₂O₃ або 0,025-2,0 мас. % K₂Cr₂O₇, різні відтінки від рожевого до світлокофейного — 1,0-6,0 мас. % MnO₂, сірувато-блакитні тони — 1,0-2,0 мас. % CoO, від сіро-зеленого до бірюзового — 0,75-4,5 мас. % CuO. Можливо одночасне введення декількох барвників [1].

Забарвлення іонними барвниками залежить від валентності, координаційного стану забарвлюючого катіона та складу емалей, який визначає кислотно-основні властивості розплаву. В залежності від координаційного стану забарвлюючого катіону можливі такі кольори покриттів: [Co²⁺O⁴] — синій, [Co²⁺O⁶] — рожевий, [Ni²⁺O⁴] — фіолетовий, [Ni²⁺O⁶] — жовтуватий, [Cr³⁺O⁶] — зелений, [Cr³⁺O⁴] — жовтий, [Mn³⁺O⁴] — фіолетовий, [Fe³⁺O⁴] — жовто-зелений, [Fe³⁺O⁶] — жовто-коричневий, [Fe²⁺O⁶] — синій [2].

В основних стеклах утворюються групи з координаційним числом 4, в кислих — переважає октаедрична координація. Коли присутні обидва типи координації, забарвлення буде змішаним [2].

Звичайно барвники вводять в шихту оксидами вищої валентності. Кисень, який виділяється при варці, затримує дисоціацію фарбуючих оксидів і підвищує у розплаві внутрішній кисневий тиск.

Заглушені титанові емалі дають більш слабе забарвлення, ніж прозорі. Вони дозволяють одержувати покриття різної яскравості і насиченості таких колірних тонів, які неможливо одержати на основі емалей з іншими глушниками.

Розроблено багато титанвміщуючих емалей із забарвлюючими сполуками, які вводяться при варці.

Практичне використання титанових емалей, забарвлених оксидами при варці, ускладнюється нестабільністю кольору покриттів у температурному інтервалі випалу. Зміна відтінку обумовлена залежністю кольору від ступеню глушіння, тобто кількості TiO_2 , який виділився у кристалічну фазу.

Для покриттів зі стабільним забарвленням автори [3] пропонують використовувати як основу склади з пониженим глушінням, яке обумовлюється переважно ліквідаційними явищами при подавленні кристалізації TiO_2 . Розроблені такі склади безфтористих малотитанових емалей, мас. %: 5,0-7,0 P_2O_5 ; 39,0-41,0 SiO_2 ; 6,0-10,0 TiO_2 ; 1,0-2,0 ZrO_2 ; 13,0-14,5 B_2O_3 ; 8,0-10,0 Al_2O_3 ; 1,0-2,0 MgO ; 0,5-2,8 CaO ; 15,0-16,0 Na_2O ; 2,5-3,5 K_2O . Вони мають добрі технологічні властивості, забезпечують формування слабозаглушених покриттів безколірного відтінку в температурному інтервалі 740-820°C. Ці емалі використані для одержання забарвлених покриттів різними способами. У шихту вводили оксиди хрому, заліза, міді, марганцю, а також забарвлюючі сполуки: фосфат кобальту та оксалат заліза. Із дослідних оксидів тільки Cr_2O_3 сприяє створенню забарвлення, стійкого при випалі. В залежності від кількості введеного барвника одержані покриття різного тону: від жовто-зеленого (0,2-0,6 мас.ч. Cr_2O_3) до зеленого (0,8-1,0 мас.ч. Cr_2O_3).

Другим способом забарвлення є використання добавок пігментів при помелі емалей. Вони вводяться в кількості від 3 до 12 мас.ч. [1]. Пігменти, як тугоплавкі шпінельні сполуки звичайно мало розчиняються в емалевому розплаві за короткий процес випалу і мають показник заломлення часто більший, ніж показник заломлення глушників, що дозволяє одержувати забарвлені і непрозорі покриття.

Для титанових емалей з високим ступенем глушіння придатні пігменти, які мають структуру титанатів. Звичайні пігменти в таких титанових емалях розчиняються або утворюють „рябчикове” покриття [1]. В зв'язку з вище відміченим автори [3] досліджували

можливість одержання забарвлених покриттів на малотитановій безфтористій емалі з використанням пігментів Дульовського фарбного заводу: зеленого №160, синього №825, червоних №№10 і 1024, рожевого №1016 і жовтого №232. При введенні пігментів, окрім червоного, в кількості 2,0-3,0 мас.ч. одержані покриття відповідних тонів із стабільним забарвленням в температурному інтервалі випалу.

Крім розглянутих методів забарвлення покриттів відмічається і спосіб введення в шлікер розчинних забарвлених сполук [3]. В роботі вивчена дія перманганата калію KMnO_4 , біхромата амонію $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, азотнокислого кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Перелічені сполуки вводили із водних розчинів в кількості (в перерахунку на забарвлюючий оксид, мас.ч на 100 мас.ч. емалі): 0,2-0,6 MnO_2 ; 0,1-0,4 CrO_3 ; 0,2-1,0 CuO ; 0,2-0,6 CoO .

Позитивний ефект забарвлення досягнуто тільки при введенні в шлікер біхромата амонію: покриття має насичений жовтий колір при незначному вмісті барвника (0,2-0,4 мас.ч. CrO_3).

Такий спосіб забарвлення титанових покриттів є практично не вивченим, але перспективним. На наш погляд в його основі закладені складні процеси адсорбції та іонного обміну переважно між суспендуючим компонентом шлікеру (глинистим) і забарвлюючими катіонами.

Кристалічні глинисті мінерали складені із шарів або листів пластинчатої форми, які побудовані із тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ і октаедричного $[\text{AlO}_6]$. Сполучення шарів можуть бути такими [4]:

- один тетраедричний і октаедричний (диморфний, позначається 1:1);
- два тетраедричних і один октаедричний (триформний, позначається 2:1);
- два тетраедричних і між ними два октаедричних (тетраформний, позначається 2:2 або 2:1:1).

Такі сполучення шарів або листів складають елементарний пакет. Сполучення елементарних пакетів утворює видну під мікроскопом пластинку глинистого мінералу.

За сполученням шарів 1:1 (калінітовому) побудовані каолінит і його аналоги — діккіт і мало розповсюджений накріт, а також гауазіт. Всі мінерали каолінітової групи складаються із шару кремнекисневих тетраедрів і шару алюмокисневогидроксильних октаедрів.

В каолініті пакети примикають один до одного різними шарами (із іонів O^{2-} і OH^-). Тому між пакетами існують водневі, слабкі молекулярні зв'язки і каолінит у воді набухає і диспергує мало.

За сполученням 2:1 (слюдяному) побудовані слюди, гідрослюди, вермікуліт, тальк, пірофіліт та інші. За сполученням 2:2 (хлоритовому) складені клинохлор, пенін та інші.

Сполучення шарів — перша ознака, яка покладена в основу класифікації глинистих мінералів. Як в тетраедричному, так і в октаедричному шарі мають місце ізоморфні заміщення [4]. В октаедричному шарі каолініту іон алюмінію може бути частково зміщений іоном заліза. Але найбільш частіше ізоморфні часткові заміщення в сполученнях шарів 2:1. Так, іон кремнію може бути заміщений іоном алюмінію, а іон алюмінію в октаедричному шарі — іоном заліза, магнію, цинку, нікелю та інш.

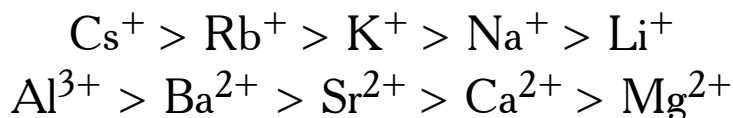
Мінерали групи монтморілоніта складаються із трьох шарів: двох крайніх, які побудовані із гексагональних сіток тетраедрів і внутрішнього алюмокисневогидроксильного, який складений із октаедрів. Товщина пакету непостійна — до $9,6 \text{ \AA}$ і вище внаслідок ізоморфних заміщень [4].

Мінерали монтморілонітової групи характеризуються великим вмістом води, яка розташована між шарами. При гідратації відстань між шарами зростає. Гідрофільність монтморілоніту обумовлена не тільки особливостями будови, а і його високою дисперсністю [5]. Слабка зв'язність шарів забезпечує їм високу ступінь набухання і диспергування у водних розчинах до одиничних елементарних шарів. Між структурними шарами мінералу розташовані здатні до обміну катіони, у водному середовищі вони сольватовані. Розмір цих обмінних катіонів визначає і відстань між шарами.

Обмінні катіони виконують роль електростатичних компенсаторів, тому що ізоморфні заміщення в тетраедричній і октаедричній

підрешітках викликають енергетичний дебаланс. Разом із своїми молекулами води обмінні катіони розташовуються цілком визначеним чином у кількості від 0,5 до 1,2 молекул на елементарну ячійку.

Міцність зв'язку катіонів з глиною залежить від їх валентності і атомної маси, з їх ростом поглинання посилюється [5]:



В наведених рядах зліва направо міцність (або енергія) зв'язку падає, а тому заміщаємість катіонів зростає.

Внаслідок гідратуруємість зарядженої поверхні глинистих частинок і адсорбованих ними катіонів виникають щільно прилягаючі плівки (гідратні оболонки) з орієнтованих полярних молекул води. Заряди останніх на поверхні плівок співпадають за знаком з зарядами внутрішньої обкладинки подвійного шару. Ці плівки суттєво впливають на властивості суспензії [5].

Таким чином, процес адсорбції та іонного обміну у водно-глинистих суспензіях є занадто складними і суттєво впливають на властивості емалевих шлікерів і покриттів на їх основі.

Вище описані процеси є основою розробки нового способу забарвлення емалевих покриттів.

На основі літературних досліджень встановлено, що відома технологія одержання світлозабарвлених покриттів шляхом введення забарвлюючих оксидів в шихту з послідуною варкою емалей не є кращим і єдиним оптимальним, енерго- і ресурсозберігаючим способом, що не викликає ускладнень виробництва при виготовленні високоякісних емальованих виробів. Проведені дослідження дали можливість експериментально встановити і теоретично обґрунтувати одержання світлозабарвлених безфтористих титанових емалевих покриттів на сталі з використанням адсорбційних та іонообмінних процесів в водно-глиняних суспензіях.

Нові покриття мають перевагу перед промисловими, яка полягає:

- у відсутності в складі емалей токсичних сполук фтору;

- в можливості використання однієї емалевої фрити для одержання сіро-блакитних, кремевих, салатних та інших покриттів [6,7,8];
- в новому способі забарвлення заглушених білих (титанових та інш.) покриттів, який заснований на процесах адсорбції та іонного обміну в водно-глиняних суспензіях при значно меншій кількості забарвлюючих сполук, що знизить вартість емальованих виробів [9].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Эмалирование металлических изделий / Под ред. В.В. Варгина. —Л.: Машиностроение, 1972. —496 с.
2. Коцик И, Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. —М.: Стройиздат, 1983. —211 с.
3. Антонова Л.Д., Ушаков Д.Ф., Захарова М.С. Светлоокрашенные бесфтористые титановые эмали для стали // Стекло и керамика. —1985. —№6 —С. 15-16.
4. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. — Минск: Высш. Школа, 1984. —256 с.
5. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. —М.: Высшая школа, 1988. —400 с.
6. Декл. Пат 52310А Україна, МКВ С03С 8/00, 1/04. Маса для одержання склоемалевих покриттів сіро-блакитних тонів / С.М. Пономарчук, Я.І. Білий, С.Ю. Науменко, Р.І. Кислична, І.В. Комелькова (Україна). —Подано 05.04.02; Опубл. 16.12.02. Бюл. №12 — 3 с.
7. Декл. Пат 53214А Україна, МКВ С03С 8/00, 1/04. Маса для одержання склоемалевих покриттів жовто-кремевих тонів / С.М. Пономарчук, Я.І. Білий, С.Ю. Науменко, Р.І. Кислична, Г.В. Бура (Україна). —Подано 05.04.02; Опубл.15.01.03. Бюл. №1. — 3 с.
8. Декл. Пат. 53213А Україна, МКВ С03С 8/00, 1/04. Маса для одержання склоемалевих покриттів салатних тонів / С.М. Пономарчук, Я.І. Білий, С.Ю. Науменко, Р.І. Кислична, І.В. Собченко (Україна). —Подано 05.04.02; Опубл. 15.01.03. Бюл. №1. —3 с.
9. Декл. Пат 51109 А Україна, МКВ С03С 8/00, С 23 Д 5/02. Спосіб одержання світлозабарвлених емалевих покриттів на сталі / С.М. Пономарчук, Я.І. Білий, С.Ю. Науменко, Р.І. Кислична (Україна). —Подано 03.01.02; Опубл. 15.11.02. Бюл. №11. —3 с.