

УДК 666.293.522

*В.І. Голєус, Т.І. Нагорна, Р.І. Кислична, С.Ю. Науменко***ЗАХИСНІ ТА ДЕКОРАТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОВИХ СКЛОЕМАЛЕЙ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Емалеві покриття з високими показниками захисних і декоративних властивостей одержують на основі борно-силікатних склофрит з підвищеним вмістом  $TiO_2$  в їх складі. Непрозорість та білий колір емалевих покриттів обумовлені їх кристалізацією при температурах обпалювання. Титанові склоемалі візуально не є чисто білими, і в залежності від хімічного складу відрізняються наявністю відтінків жовтого та блакитного кольорів. Дана робота була спрямована на визначення впливу базових компонентів титанових склоемалей на водостійкість і колірні характеристики емалевих покриттів. Об'єктом експериментальних досліджень були склофрити, хімічний склад яких змінювався відповідно до загальної формули  $(76-p-m)SiO_2 \cdot nB_2O_3 \cdot mNa_2O \cdot 24Me_xO_y$ , де  $Me_xO_y$  – сумарний вміст  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  і  $K_2O$ . Показано, що найбільш водостійкими є склофрити та покриття на їх основі із наступним вмістом базових компонентів (мол.%):  $Na_2O$  12–13,  $K_2O$  3,  $B_2O_3$  10–11,  $SiO_2$  49–51. Колірні характеристики титанових емалевих покриттів, що одержані на основі вказаних склофрит, суттєво відрізняються від опорного білого світла  $A$ ; такі покриття мають жовто-зелений відтінок. Найбільше відхилення чистоти кольору та колірного тону емалевих покриттів від еталону білого кольору спостерігається при збільшенні у складі склофрит вмісту  $Na_2O$  за рахунок  $SiO_2$ . При цьому колір титанових покриттів з найбільшою водостійкістю має відхилення від еталону білого кольору в межах 4–6%.

**Ключові слова:** склоемалеві антикорозійні покриття, борно-силікатні склофрити, водостійкість, в'язкість, поверхневий натяг, колір, чистота кольору, колірний тон.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-133-6-33-37**Вступ**

Для захисту від корозії виробів з чорних і кольорових металів часто використовують склоемалеві покриття. При виготовленні таких виробів зі сталі, як емальований посуд, газові та електричні побутові прилади, емалеві покриття повинні характеризуватись, окрім антикорозійних, також і декоративними властивостями [1,2].

Емалеві покриття з високими показниками захисних та декоративних властивостей одержують на основі боросилікатних склофрит з підвищеним вмістом в їх складі (до 15 мол.%) титан(IV) оксиду. Стійкість вказаних склофрит та покриттів до дії розчинів слабких органічних кислот та води визначається вмістом в їх складі базових компонентів, який є наступним (мол.%):  $Na_2O$  11–18,  $B_2O_3$  5–12,  $SiO_2$  55–63 [3–5]. Розплав скла з таким вмістом базових компонентів

має значення в'язкості та поверхневого натягу, що забезпечують формування при температурі 800–850°C білих скловидних покриттів.

Непрозорість та білий колір емалевих покриттів обумовлені їх кристалізацією при випалі з утворенням кристалічних модифікацій  $TiO_2$  (рутилу і анатазу). Необхідно зазначити, що більшість відомих титанових склоемалей візуально не є чисто білими, а відрізняються наявністю відтінків жовтого та блакитного кольорів.

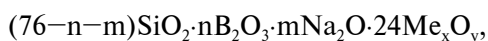
Кількісне оцінювання відхилення колірних характеристик білих емалевих покриттів від еталонного білого світла можна оцінити за допомогою координат (x, y) на діаграмі колірності МКО 1931р [6]. Практичний досвід використання білих емалевих покриттів показує, що вказані відхилення залежать від багатьох чинників, основними з яких є хімічний склад склофрит,

температурно-часовий режим випалу покриттів, розмір кристалів  $\text{TiO}_2$  та інші [1,2]. Проте вказані залежності є неоднозначними і потребують додаткового аналізу та узагальнення.

В зв'язку з цим мета роботи – дослідити вплив базових компонентів на водостійкість і колірні характеристики титанових емалевих покриттів та встановити найбільш раціональний їх вміст в боросилікатних склофритах.

#### Методика експерименту

Об'єктом експериментальних досліджень обрано склофрити, які призначені для одержання білих титанових емалевих покриттів на сталевих виробках. Хімічний склад дослідних фрит (таблиця) змінювався відповідно до наступної узагальненої їх формули



де  $\text{Me}_x\text{O}_y$  – сумарний вміст найбільш можливих компонентів титанових емалей  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### Хімічний склад склофрит

Компоненти склофрит	Вміст компонентів, мол.%
$\text{SiO}_2$	48,5–58,5
$\text{B}_2\text{O}_3$	7,5–13,0
$\text{Na}_2\text{O}$	10–15
$\text{K}_2\text{O}$	3
$\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$	16
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{CaO}$	4
$\text{P}_2\text{O}_5$	1
Разом	100
F понад 100 мас.ч. скла	2,3
$\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O}$	76

Шихти дослідних склофрит готували з використанням наступних сировинних матеріалів: кварцовий пісок, глинозем, сода кальцинована, селітра натрієва, селітра калієва, борна кислота, триполіфосфат натрію, діоксид титану, цирконовий концентрат, натрій кремнієфтористий, крейда та палена магнезія. Варкування емалевих стекл здійснювали в лабораторній електричній печі з карбід-кремнієвими нагрівачами при температурі 1250–1300°C впродовж 60–120 хв. Фрити отримували виливанням готового розплаву скла у воду.

Водостійкість (В) склофрит у відповідності до ГОСТ 10134.0-82–10134.3-82 визначали за кількістю 0,01 н. водного розчину  $\text{HCl}$  ( $\text{cm}^3/\text{r}$ ), що витрачено на нейтралізацію луку, який утво-

рився та перейшов у розчин при взаємодії поверхні скла з киплячою дистильованою водою [3,4]. Дані щодо хімічної стійкості боросилікатних стекл [3], а також вказаний вміст базових компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  в дослідних склофритах (табл.) дають підставу вважати що їх водостійкість, яка визначена вказаним чином, буде відповідати першому гідролітичному класу, тобто кількість витраченого розчину  $\text{HCl}$  не перевищуватиме 0,1  $\text{cm}^3/\text{r}$  ( $\text{lgB}=-1$ ).

Емалеві покриття виготовляли з використанням шлікеру, який одержували подрібненням склофрит в лабораторних порцелянових млинах за наступним рецептом (мас.ч.): фрита 100; глина часів'ярська 5,0;  $\text{NaNO}_3$  0,2;  $\text{KCl}$  0,1; вода 40. Шлікер наносили на попередньо заґрунтовані сталеві зразки. Випал покриттів здійснювали в лабораторній муфельній печі при температурі 800–840°C впродовж 3–6 хв.

Кількісне оцінювання колірних характеристик дослідних емалевих покриттів (координати  $x$  та  $y$  на діаграмі МКО) виконували за допомогою компаратора кольору КЦ-3 у відбитому світлі стандартного джерела стандартного білого випромінювання А. Умовно за еталон білого кольору обрано координати точки А на діаграмі МКО:  $x_A=0,4476$ ,  $y_A=0,4074$ . Ступінь відхилення колірних характеристик емалевих покриттів від координат колірності стандартного білого випромінювання А оцінювали значенням чистоти кольору (Р, %), яке визначали віддаленістю дослідної точки з координатами ( $x$ ,  $y$ ) від точки А та розраховували наступним чином:

$$P = \frac{100 \cdot \sqrt{(x - x_A)^2 + (y - y_A)^2}}{\sqrt{(x_L - x_A)^2 + (y_L - y_A)^2}},$$

де  $x$ ,  $y$  – координати колірності дослідних емалевих покриттів;  $x_A$ ,  $y_A$  – координати колірності опорного білого випромінювання А;  $x_L$ ,  $y_L$  – координати колірності на локусній лінії, яка обмежує колірне поле на діаграмі МКО.

Чим більше значення Р, розраховане таким чином, тим більше відхилення кольору емалєвого покриття від обраного еталону білого кольору.

Залежність дослідних властивостей: водостійкості склофрит ( $\text{lgB}$ ) та чистоти кольору покриттів (Р) від вмісту в їх складі базових компонентів описували експериментально-статистичними моделями, за допомогою яких були побудовані відповідні графіки [3].

### Результати експериментів та їх обговорення

Експериментально виявлено, що водостійкість дослідних емалевих стекл в залежності від вмісту базових компонентів (рис. 1) змінюється в межах  $0,005\text{--}0,067\text{ см}^3/\text{г}$  (середнє значення та середньоквадратичне відхилення  $\lg B = -1,663 \pm 0,362$ ) і, як передбачалось, відповідає першому гідролітичному класу.

Необхідно зазначити, що подані на рис. 1 залежності повністю узгоджуються з даними про водостійкість боросилікатних склофрит, які вміщують  $\text{TiO}_2$  та призначені для одержання білих емалевих покриттів [3]. Окрім цього, встановлені закономірності показують, що найбільшою водостійкістю відрізняються склофрити із наступним вмістом базових компонентів (мол.%):  $\text{Na}_2\text{O}$  12–13,  $\text{K}_2\text{O}$  3,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10–11,  $\text{SiO}_2$  49–51.

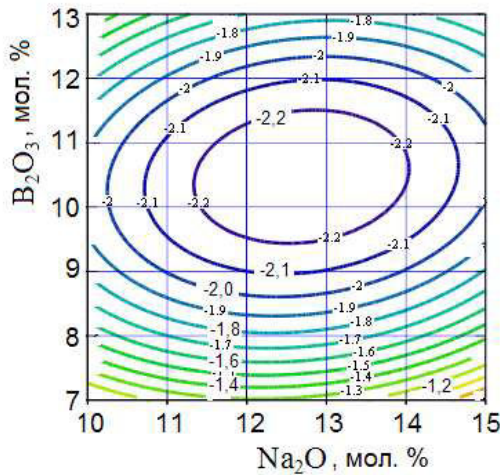


Рис. 1. Залежність значень водостійкості ( $\lg B$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) дослідних склофрит при заміщенні в їх складі  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{O}$

На рис. 2 подано встановлені координати колірності ( $x$ ,  $y$ ) дослідних емалевих покриттів, що одержані при температурах випалу  $800$ ,  $820$ ,  $840^\circ\text{C}$ . З наведених даних видно, що колірні характеристики емалевих покриттів суттєво відрізняються від стандарту білого світла А, і ця різниця оцінюється середнім значенням та середньоквадратичним відхиленням чистоти кольору  $P = 4,34 \pm 2,44\%$ . При цьому для більшості емалевих покриттів колірний тон, який визначається довжиною світлової хвилі ( $\lambda = 565 \pm 20\text{ нм}$ ), відповідає жовто-зеленій частині видимого спектра. Тобто, всі дослідні емалеві покриття не є чисто білими та мають жовто-зелений відтінок.

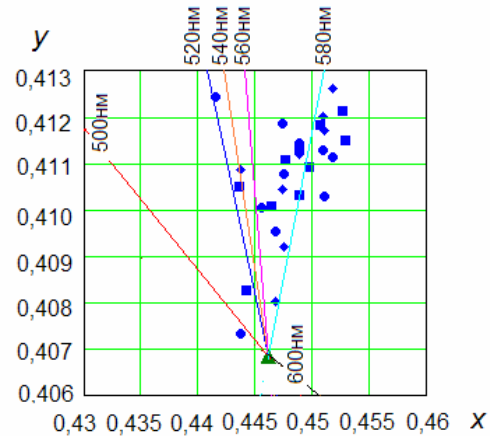


Рис. 2. Координати колірності на діаграмі МКО для стандартного білого випромінювання А (▲) та дослідних емалевих покриттів одержаних при температурах випалу  $800$  (●),  $820$  (◆) і  $840^\circ\text{C}$  (■)

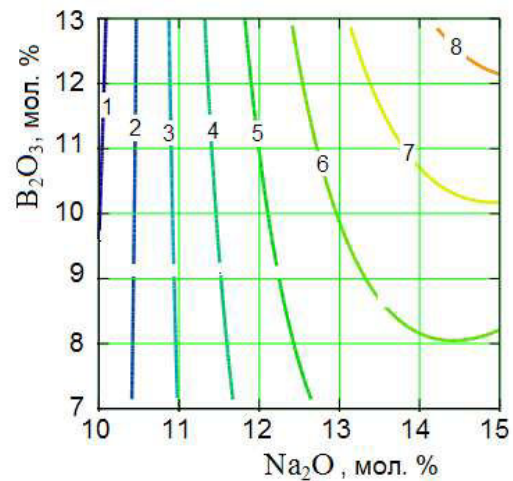


Рис. 3. Залежність значень чистоти кольору Р (%) дослідних покриттів при заміщенні в їх складі  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{O}$

Вплив хімічного складу склофрит на чистоту кольору Р дослідних покриттів надано на рис. 3. Наведений графік показує, що збільшення вмісту у складі склофрит  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{B}_2\text{O}_3$  за рахунок  $\text{SiO}_2$  сприяє збільшенню значень чистоти кольору Р дослідних покриттів від 1 до 8%. Тобто, при зменшенні вмісту у склофриті  $\text{SiO}_2$  з 59 до 48 мол.% посилюється жовто-зелений відтінок емалевих покриттів. Необхідно при цьому зазначити, що найбільш суттєве відхилення чистоти кольору емалевих покриттів від еталону білого кольору спостерігається при заміні у складі склофрит  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Na}_2\text{O}$ . Вказана заміна, як свідчить дані рис. 4, сприяє також суттєвій зміні колірного тону покриттів за рахунок збільшен-

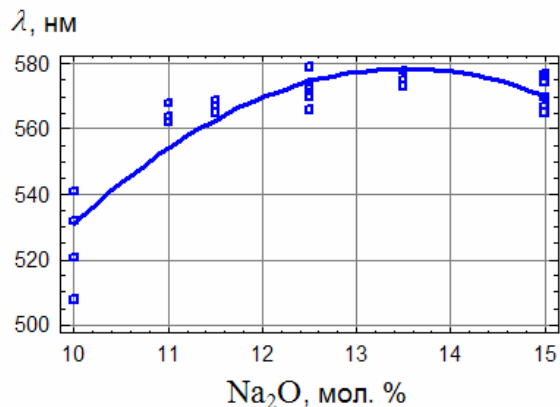


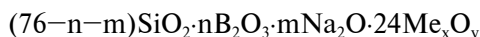
Рис.4. Залежність колірному тону ( $\lambda$ ) дослідних покриттів при заміщенні в їх складі  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Na}_2\text{O}$

ня довжини світлової хвилі (до  $\lambda=580\pm 6$  нм), яка відповідає жовтому кольору.

Встановлені закономірності показують, що емалеві покриття з найменшим відхиленням від еталону білого кольору можна одержати на основі склофрит з наступним вмістом базових компонентів (мол.%):  $\text{Na}_2\text{O}\leq 10$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  3,  $\text{B}_2\text{O}_3$  11–13,  $\text{SiO}_2$  50–52. Однак, враховуючи дані рис. 1, вказаний склад склофрити не гарантує одержання покриттів з максимально можливою водостійкістю. Порівняльний аналіз даних, наведених на рис. 2 і рис. 3, показує, що колір титанових покриттів з найбільш можливою водостійкістю може мати відхилення від еталону білого кольору в межах 4–6%.

#### Висновки

Дослідження водостійкості склофрит з загальною хімічною формулою



дозволило встановити, що найбільш водостійкими є склофрити та покриття на їх основі із наступним вмістом базових компонентів (мол.%):  $\text{Na}_2\text{O}$  12–13,  $\text{K}_2\text{O}$  3,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10–11,  $\text{SiO}_2$  49–51. Колірні характеристики титанових емалевих покриттів, що одержані на основі вказаних склофрит, суттєво відрізняються від стандартного білого світла А; ці покриття мають жовто-зелений відтінок. Найбільше відхилення чистоти кольору та колірному тону емалевих покриттів від обраного еталону білого кольору спостерігається при збільшенні у складі склофрит  $\text{Na}_2\text{O}$  за рахунок  $\text{SiO}_2$ . При цьому колір титанових покриттів з найбільшою водостійкістю має відхилення від еталону білого кольору в межах 4–6%.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. Технология эмали и защитных покрытий. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
2. Andrews A.I. Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes: the preparation, application, and properties of enamels. Mantova: Tipografia Commerciale, 2010. – 900 p.
3. Голєус В.И. Свойства боросиликатных стеклофритт как основы для получения стеклоэмалевых покрытий // Вопросы химии и хим. технол. – 2017. – № 3. – С.47-52.
4. Водостойчивость эмалевых фритт / Голєус В.И., Рубанова О.Н., Нагорная Т.И., Белый Я.И., Рыжова О.П. // Вопросы химии и хим. технол. – 2011. – № 5. – С.135-137.
5. Химическая устойчивость титановых эмалевых покрытий / Голєус В.И., Нагорная Т.И., Рубанова О.Н., Козырева Т.И., Гуржий О.Б. // Стекло и керамика. – 2012. – № 8. – С.31-33.
6. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 240 с.

Надійшла до редакції 26.08.2020

## PROTECTIVE AND DECORATIVE PROPERTIES OF TITANIUM GLASS ENAMELS

V.I. Goleus\*, T.I. Nahorna, R.I. Kyslychna, S.Yu. Naumenko  
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: holvik22@gmail.com

It is known that enamel coatings with enhanced protective and decorative properties can be fabricated on the basis of boron-silicate glass frits with an increased content of  $\text{TiO}_2$  in their composition. Opacity and white color of enamel coatings are due to their crystallization at firing temperatures. Titanium glass enamels are not pure white visually, and show yellow and blue shades depending on their chemical composition. The purpose of this work was to establish the influence of basic components on the water resistance and color characteristics of titanium enamel coatings. Our experimental study was focused on the glass frits with the chemical composition described by the generalized formula  $(76-n-m)\text{SiO}_2 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Na}_2\text{O} \cdot 24\text{Me}_x\text{O}_y$ , where  $\text{Me}_x\text{O}_y$  is the total content of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and  $\text{K}_2\text{O}$ . It was found that the glass frits with the following content of basic components (mol.%):  $\text{Na}_2\text{O}$  12–13,  $\text{K}_2\text{O}$  3,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10–11,  $\text{SiO}_2$  49–51 demonstrated the highest water-resistant properties. The color characteristics of titanium enamel coatings prepared on the basis of the mentioned glass frits differ significantly from the reference white light A; the titanium enamel coatings under consideration have a yellow-green tint. The highest deviations of the enamel coating color purity and color tone from a standard of white color were observed when increasing the  $\text{Na}_2\text{O}$  content in the glass frits composition at the expense of  $\text{SiO}_2$ . The color of titanium coatings with the highest water resistance has a deviation from the standard of white color within 4–6%.

**Keywords:** glass enamel anticorrosive coatings; boron-silicate glass frits; water resistance; viscosity; surface tension; color; color purity; color tone.

---

**REFERENCES**

1. Bragina L.L., Zubehin A.P., Belyiy Ya.I., *Tekhnologiya emali i zashchitnykh pokrytii* [Technology of enamels and protective coatings]. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2003. 484 p. (in Russian).
2. Andrews A.I., *Porcelain (vitreous) enamels and industrial enamelling processes: the preparation, application, and properties of enamels*. Tipografia Commerciale, Mantova, Italy, 2010. 900 p.
3. Goleus V.I. Svoistva borosilikatnykh steklofritt kak osnovy dl'ya polucheniya stekloemalevykh pokrytii [Properties of borosilicate glass frit as a basis for obtaining glass-enamel coatings]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, vol. 3, pp. 47-52. (in Russian).
4. Goleus V.I., Rubanova O.N., Nagornaya T.I., Belyi Ya.I., Ryzhova O.P. *Vodoustoichivost' emalevykh fritt* [Water resistance of enamels frits]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, vol. 5, pp. 135-137. (in Russian).
5. Goleus V.I., Nagornaya T.I., Rubanova O.N., Kozyreva T.I., Gurzhii O.B. Chemical stability of titanium enamels coatings. *Glass and Ceramics*, 2012, vol. 69, pp. 274-275.
6. Krivosheev M.I., Kustarev A.K., *Tsvetovye izmereniya* [Color measurements]. Energoatomizdat Publishers, Moscow, 1990. 240 p. (in Russian).