

УДК 666.293.522

О.П. Рижова ^а, С.В. Маценко ^б, С.Ю. Науменко ^а

ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІСНОГО ВПЛИВУ ГЛУШНИКІВ І БАРВНИКІВ НА ЗАБАРВЛЕННЯ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б ТОВ «Флексол», м. Дніпро, Україна

В роботі досліджено сумісний вплив парних композицій глушників TiO_2 , MoO_3 та барвників CoO , NiO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$, Fe_2O_3 на якість і оптико-колірні характеристики емалевих покриттів на основі матричного скла системи $\text{R}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Встановлено, що у присутності барвників CoO , NiO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$ додавання MoO_3 у кількості до 3 мас. % підвищує якість покриттів, але не приводить до суттєвих змін тону кольору і впливає лише на його відтінок. Введення Fe_2O_3 в кількості до 0,75 мас. % до складу матричного скла при одночасному суміщенні із барвниками CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$ проявляється аналогічним чином. Поєднання Fe_2O_3 з NiO приводить до одержання коричневих кольорів покриттів різноманітних відтінків, які характеризуються $\lambda = 594-613$ нм (помаранчева ділянка спектру). Встановлена недоцільність додавання 15 мас. % TiO_2 в якості глушника забарвлених покриттів на основі дослідного матричного скла і розкрито причини відсутності процесу глушіння при температурі випалу 800°C .

Ключові слова: матричне скло, емалеве покриття, глушник, барвник, колірний тон, чистота кольору.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-150-5-106-113

Вступ

З кожним роком емалеві покриття декоративно-художнього і ювелірного призначення набувають в Україні все більшого попиту [1,2]. При реалізації своїх творчих задумів, одночасно з потребою екологічно безпечних безплюмбатованих емалей, майстри-емальєри також потребують різнокольорових емалевих покриттів, які можливо застосовувати на виробах з міді, золота та срібла. Такі емалі відрізняються від емалей, якими покривають вироби з чорних металів, як за хімічним складом, так і за способом забарвлення. Здебільшого емалеві покриття для чорного металу забарвлюються пігментами під час випалу, а покриття для кольорових металів – за рахунок забарвлення емалевого скла під час варіння. Саме тому, забарвлення емалей для кольорових металів відбувається за механізмом, що притаманний стеклам.

Для того щоб металева основа не впливала на колірне сприйняття забарвленого покриття

та для одержання широкої гами світлозабарвлених емалей, матричне скло необхідно заглушити. Для глушіння емалей, зазвичай застосовують «класичні» глушники – TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , MoO_3 , сполуки фтору [3]. Відомо, що при введенні до складу скла добавки TiO_2 , глушіння скломатриці досягається за рахунок кристалізації рутилу та анатазу у вигляді самостійних фаз, яка відбувається при температурах випалу покриттів.

Авторами [4] встановлено, що при введенні в скло в якості глушника 1,5–3,0 мас. % MoO_3 , після термічного оброблення при температурі 800°C в емалевому покритті відбувається об'ємна кристалізація MoO_3 з розміром включень 0,05–0,15 мкм. Це призводить до глушіння та візуального помутніння покриття.

Автори [5] дослідили вплив добавки Fe_2O_3 на можливість одержання яскраво забарвлених безфлуористих емалевих покриттів на основі первинного скла, в якому попередньо була встановлена ліквіційна структура крапельного виду.

© О.П. Рижова, С.В. Маценко, С.Ю. Науменко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

О. Рижова, С. Матсенко, С. Науменко

Встановлено, що введення добавки Fe_2O_3 в кількості 0,4 мол.% у склад емалі, що не містить фтору, призводить до укрупнення та злиття крапель, і свідчить про активацію процесів диференціації скла. За думкою авторів [5], такі зміни у мікроструктурі стекло проявляються в інтенсифікації глушіння покриттів (про що свідчить збільшення коефіцієнта дифузного відбиття), оскільки їх випал є фактично додатковою термообробкою ліквуючих стекло.

Хімічний склад більшості емалевих покриттів базується на оксидній системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [3]. В залежності від призначення покриття до його складу можуть додаватись коригуючі добавки CaO , MgO , BaO , ZnO , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , NiO . Проте вважається, що температурно-часовий режим випалу та експлуатаційні характеристики покриттів залежать, насамперед, від вмісту оксидів Na_2O , B_2O_3 та SiO_2 [6,7].

Для покращення властивостей емалі, авторами [8] запропоновано свинець(II) оксид замінювати на барій оксид і одержувати покриття на основі скла системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Емалі випробували на художніх виробках з міді. Температура випалу дослідних емалей становить 850°C .

Таким чином, є всі підстави вважати, що добавки TiO_2 , MoO_3 чи Fe_2O_3 до безплюмбатованої емалі, що містить барвники CoO , NiO чи $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$, будуть сприяти одержуванню світлозабарвлених емалевих покриттів.

Метою роботи є розширення колірної гами емалевих покриттів художнього і ювелірного призначення і одержання світлозабарвлених покриттів шляхом введення глушників (TiO_2 , MoO_3) та барвників (CoO , NiO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$, Fe_2O_3) до матричного скла відомого складу.

Методика експерименту

Як матричне скло використовували раніше розроблений склад 33-10 наступного складу, мол.%:

SiO_2 47,08; Na_2O 7,55; BaO 4,5; B_2O_3 13,86; $\text{S}(\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2+\text{ZnO})$ 27,11 [9]. До складу матричного емалевого скла 33-10 (понад 100 мас.%) сумісно вводили глушники: TiO_2 – 10, 12,5 та 15 мас.%; MoO_3 – 1,5; 2,25 та 3,0 мас.% та наступні барвники: CoO – 0,37 мас.%, NiO – 0,75 мас.%, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$ – 0,45+0,52 мас.%. Крім того, досліджували сумісний вплив вказаних барвників із добавкою Fe_2O_3 у кількості 0,25, 0,50 та 0,75 мас.% на оптико-колірні властивості покриттів. При здійсненні досліджень використовували тонкомелений кварцовий пісок, а також сировинні матеріали марки «хч» та «чда»: борну кислоту (H_3BO_3), селітру натрієву (NaNO_3), барій вуглекислий (BaCO_3), селітру калієву (KNO_3), глинозем (Al_2O_3), цинк оксид (ZnO), титан діоксид (TiO_2), залізо(III) оксид (Fe_2O_3), калій біхромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), мідь(II) оксид (CuO), кобальт оксид (CoO), нікель оксид (NiO).

Варіння емалевих фрит проводили в шамотних тиглях при температурі $1250-1270^\circ\text{C}$ впродовж 60–90 хв до готовності з наступною сухою грануляцією на залізних валках. Перед приготуванням шлікеру емалеві фрити піддавали помелу до проходження крізь сито 0063. Шлікер готували з додаванням органічної зв'язки (желеподібної маси із насіння айви). Підготовлений емалевий шлікер наносили поверх фондону (покриття на основі матричного скла 33-10) на мідну основу, сушили при температурі 80°C , випалювали при 800°C впродовж 3 хв.

Визначення оптико-колірних характеристик покриттів проводили за допомогою компаратора кольору КЦ-3 у відбитому світлі відносно джерела світла «А» з використанням еталонної колірної моделі CIE XYZ (графік МКО) та подальшим обробленням отриманих результатів та визначенням параметрів (колірний тон, чистота кольору) з використанням розробленої комп'ютерної програми COLOR GLASS [10].

Таблиця 1

Шкала оцінювання якості емалевого покриття

Бали	Опис покриття
1	Покриття не оплавлене, численні дефекти, блиск відсутній
2	Покриття недостатньо оплавлене, поверхня не гладка, численні дефекти, блиск незадовільний, нерівномірне забарвлення (для кольорових емалей)
3	Покриття оплавлене, присутні одиничні дефекти: уколи («віспини», «прищі»), внутрішні тріщини чи розриви, незначні прогари або спінування емалі, блиск задовільний, нерівномірне забарвлення (для кольорових емалей)
4	Покриття добре оплавлене, блискуче, має гладку і рівну поверхню, присутні дрібні одиничні уколи («прищі», «віспини»), є незначна зміна кольору емалі по поверхні (для кольорових емалей)
5	Покриття добре оплавлене, має гладку і рівну поверхню, без дефектів, високий блиск, рівномірне забарвлення поверхні (для кольорових емалей)

Системне оцінювання візуальної якості емалевого покриття було виконано за шкалою оцінювання (табл. 1) [11].

Для дослідження процесів структурних перетворень в емалевих покриттях, які відбувалися під час випалу, були задіяні комплексний термічний та рентгенофазовий аналізи. Комплексний термічний аналіз здійснювали на дериватографі Q-1500D системи Ф. Паулік, Н. Паулік, Н. Ердей в інтервалі температур 20–1000°C при швидкості підйому температури 10°C/хв. Рентгенофазовий аналіз матеріалів проводили порошковим методом Дебая-Шерера на дифрактометрі ДРОН-3 в CuK_α випромінюванні.

Результати та обговорення

Колірні характеристики та візуальне оціню-

вання дослідних емалевих покриттів відповідно до шкали табл. 1 наведені в табл. 2.

Майже всі покриття мають високу якість: 4 і 5 балів згідно з даними табл. 1. Винятком є лише склади, що містять TiO_2 та комбінацію барвників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$. Оскільки калій біхромат забарвлює покриття як за іонним механізмом, так і за рахунок кольорового глушіння, спостерігалась значна закристалізованість титановмісного покриття і, як результат, воно характеризувалось невисокою якістю.

На рис. 1 графічно показано вплив TiO_2 на колірні характеристики покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, яке забарвлене CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$, NiO .

Таблиця 2

Оптико-колірні характеристики покриттів

№ складу	Добавка, мас.%	Координати кольору			Колірний тон λ , нм	Чистота кольору P, %	Візуальне оцінювання, колір/бали
		X	Y	Z			
Добавка CoO 0,37 мас.%							
117	–	7,000	6,000	4,494	447	0,76	темно-синій/5
118	TiO_2 10,0	8,599	7,913	5,130	478	4,57	ультрамарин/4
119	TiO_2 12,5	8,469	7,791	5,193	478	4,77	ультрамарин/4
120	TiO_2 15,0	10,78	10,03	4,401	486	2,91	синій/4
121	MoO_3 1,5	9,699	8,702	6,677	473	4,02	ультрамарин/4
122	MoO_3 2,25	9,726	8,823	7,474	475	5,91	ультрамарин/4
123	MoO_3 3,0	10,65	9,329	7,062	466	2,13	синій/5
124	Fe_2O_3 0,25	7,792	6,637	4,940	432	0,37	темно-синій/5
125	Fe_2O_3 0,5	10,94	9,186	6,650	578	1,17	темно-синій/5
126	Fe_2O_3 0,75	10,64	9,451	7,252	471	3,26	синій/5
Добавка $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,45 мас.% + CuO 0,52 мас.%							
127	–	29,51	20,95	10,42	513	13,71	трав'яний/5
128	TiO_2 10,0	21,32	18,00	4,687	591	26,95	сіро-жовтий/3
129	TiO_2 12,5	22,32	19,38	4,687	587	32,22	сіро-жовтий/3
130	TiO_2 15,0	26,23	23,49	5,257	583	37,33	сіро-жовтий/3
131	MoO_3 1,5	16,37	18,23	5,542	521	20,11	зелений/4
132	MoO_3 2,25	19,59	21,20	6,175	533	20,19	зелений/5
133	MoO_3 3,0	26,60	28,96	9,437	515	17,18	зелений/5
134	Fe_2O_3 0,25	14,07	15,27	4,433	533	20,48	трав'яний/5
135	Fe_2O_3 0,5	13,16	14,22	4,148	533	20,03	трав'яний/5
136	Fe_2O_3 0,75	12,97	13,90	4,465	517	16,07	трав'яний/5
Добавка NiO 0,75 мас.%							
137	–	18,09	15,76	5,093	598	9,23	коричневий/5
138	TiO_2 10,0	26,15	24,10	5,668	580	34,08	оливково-жовтий/4
139	TiO_2 12,5	41,43	40,21	8,899	574	38,02	оливково-жовтий/4
140	TiO_2 15,0	35,29	35,09	7,949	571	36,56	оливково-жовтий/4
141	MoO_3 1,5	14,40	11,81	3,642	610	13,38	коричневий/5
142	MoO_3 2,25	16,24	13,55	4,465	630	7,46	коричневий/5
143	MoO_3 3,0	18,84	15,36	5,352	636	5,78	коричневий/5
144	Fe_2O_3 0,25	14,18	11,04	3,198	613	18,67	коричневий/5
145	Fe_2O_3 0,5	17,17	14,16	3,610	594	28,50	коричневий/5
146	Fe_2O_3 0,75	25,30	20,25	4,687	595	35,11	коричневий/5

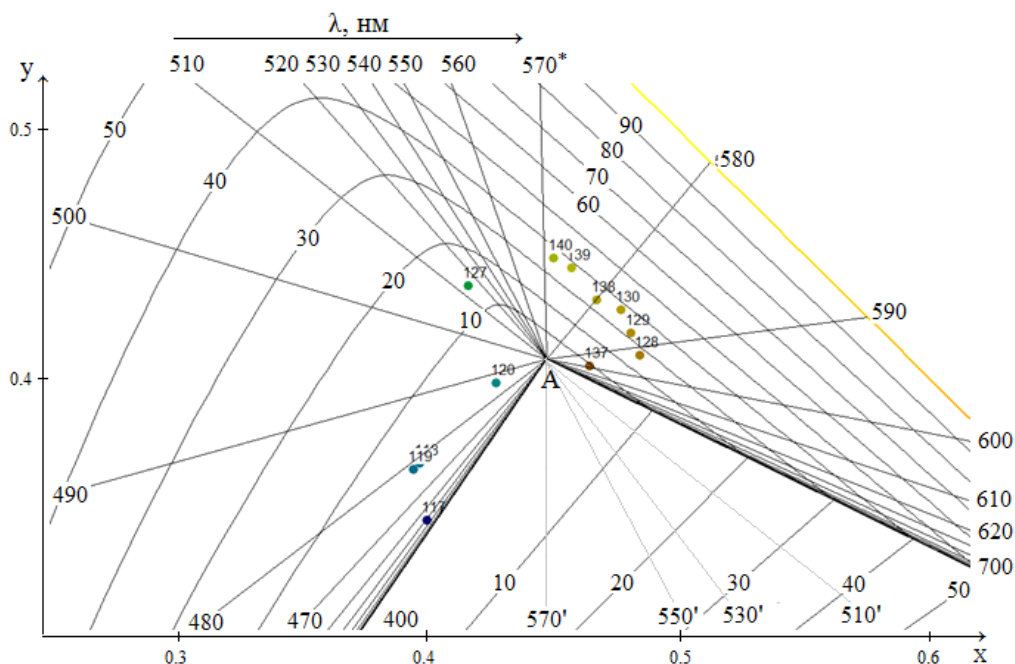


Рис. 1. Вплив TiO_2 на колірні характеристики покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, яке забарвлене CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$, NiO (джерело А)

Аналізуючи рис. 1, можна відстежити, яким чином впливає титан діоксид у кількості 10,0; 12,5; 15,0 мас.% на переміщення точки кольору покриття з барвником по графіку МКО:

- барвник CoO – № 117 → № 118 → № 119 → № 120;
- барвник $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$ – № 127 → № 128 → № 129 → № 130;
- барвник NiO – № 137 → № 138 → № 139 → № 140.

При цьому необхідно урахувати специфіку дії барвників, а також особливості кристалізаційної дії TiO_2 на прозоре матричне емалеве скло 33-10. По-перше, кобальт оксид і нікель оксид є іонними барвниками, а калій біхромат, наряду з іонним забарвленням, може проявляти кольорове глушіння скла. По-друге, фактично титан діоксид виділяється у вигляді кристалів рутилу при його вмісті в матричному склі у кількості до 15 мас.%.

Як видно з рис. 1 і табл. 2, поєднання CoO з TiO_2 приводить до зсуву точки кольору покриття з синьо-фіолетової частини спектру (λ покриття без TiO_2 дорівнює 447 нм) в синьо-зелену частину (λ покриття з 15 мас.% TiO_2 дорівнює 486 нм), що є зрозумілим з огляду на виділення кристалічної фази жовтого кольору в матричному склі 33-10 з введенням в нього титан діоксиду.

Сумісна присутність в матричному емалевому склі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$ і TiO_2 докорінно змінює колір покриття з зеленого на сіро-жовтий, при

цьому домінуюча довжина хвилі покриття без TiO_2 дорівнює 513 нм, а для покриттів з TiO_2 домінуюча довжина хвилі 583–591 нм, що відноситься до жовтої ділянки спектра.

Аналогічно проявляється дія TiO_2 і в покриттях, забарвлених NiO , де коричневий колір покриття змінюється на оливково-жовтий, а колірний тон переміщується з помаранчевої ділянки спектру (598 нм) до жовтої частини спектру (571 нм).

При цьому «освітлююча» дія титан діоксиду проявляється тільки в покриттях, забарвлених NiO : L покриттів без TiO_2 дорівнює 15,76%, а L покриттів з 15 мас.% TiO_2 дорівнює 35,09%.

У цілому, введення титан діоксиду в матричне емалеве скло, що не містить свинцю, негативно впливає на колірні характеристики і якість покриттів, забарвлених CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$, NiO (табл. 2).

На рис. 2 показано вплив MoO_3 на колірні характеристики покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, яке забарвлене CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$, NiO .

Аналізуючи рис. 2, можна побачити, яким чином впливає молібден(VI) оксид у кількості 1,5; 2,25; 3,0 мас.% на переміщення точки кольору покриття з барвником по графіку МКО:

- барвник CoO – № 117 → № 121 → № 122 → № 123;
- барвник $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{CuO}$ – № 127 → № 131

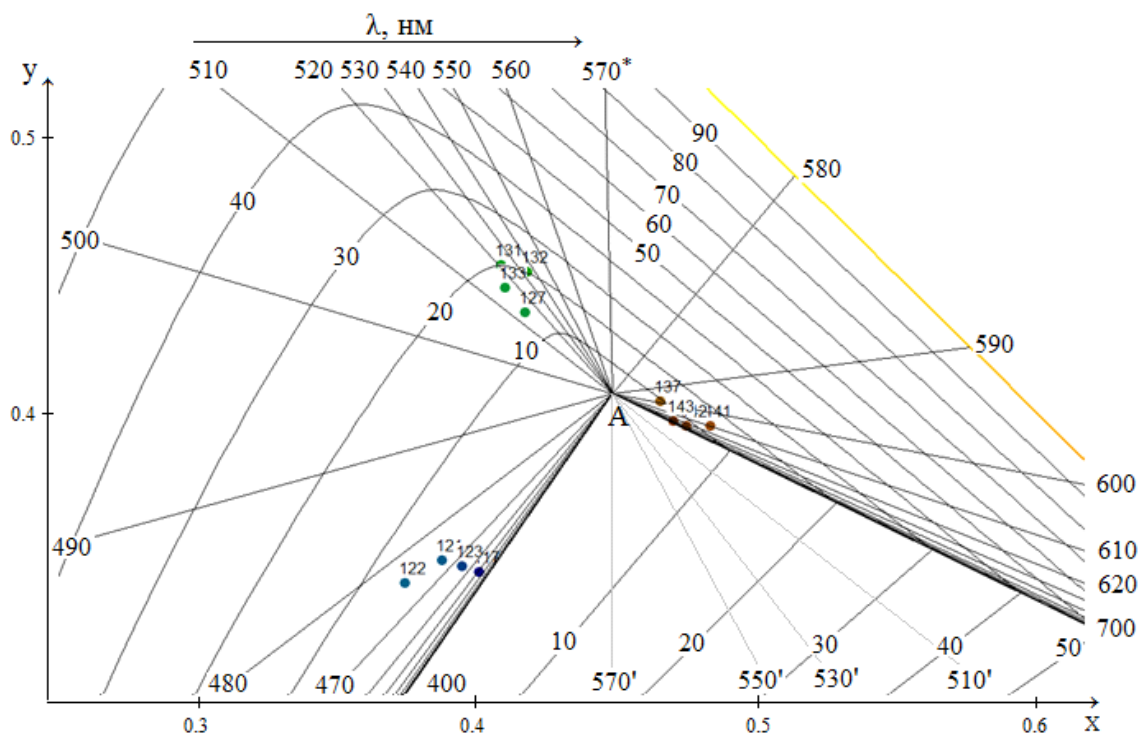


Рис. 2. Вплив MoO_3 на колірні характеристики покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, яке забарвлене CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$, NiO (джерело А)

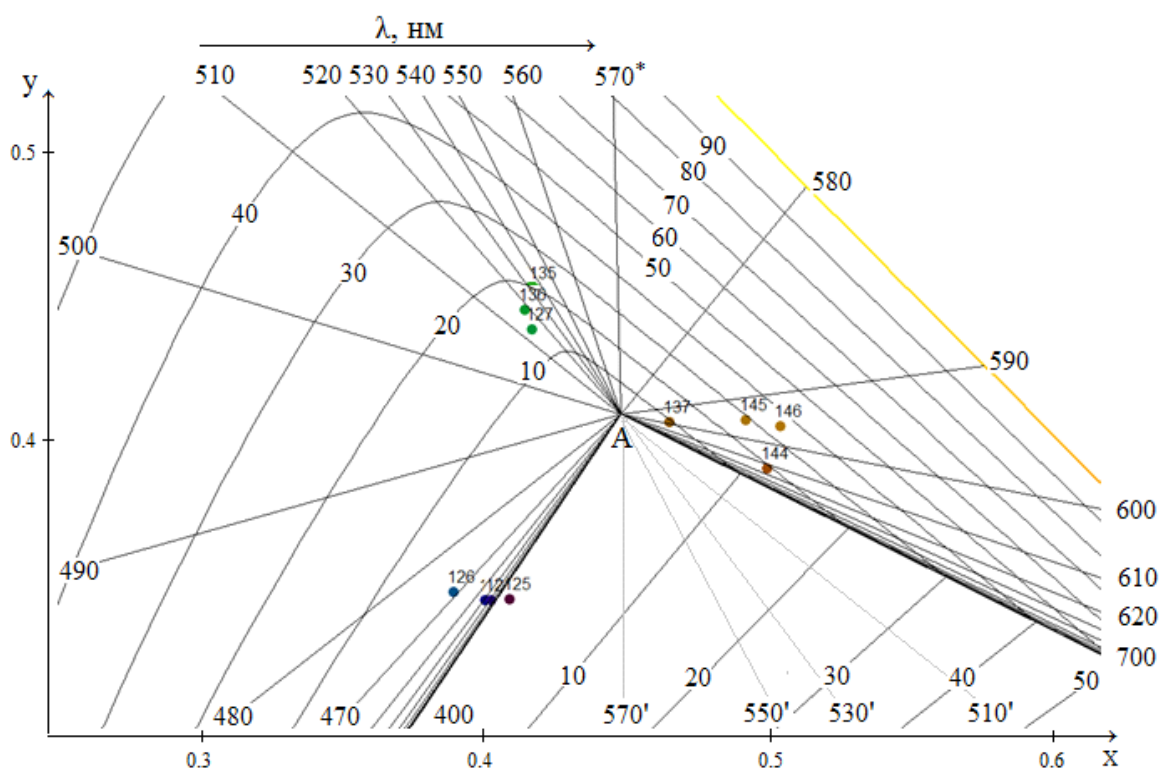


Рис. 3. Вплив Fe_2O_3 на колірні характеристики покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, яке забарвлене CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$, NiO (джерело А)

→ № 132 → № 133;

– барвник NiO – № 137 → № 141 → № 142

→ № 143.

Як видно з рис. 2 та табл. 2, введення MoO_3 в матричне емалеве скло 33-10 у кількості до 3 мас.% практично не змінює розташування точок кольору дослідних покриттів на графіку МКО, але створює відтінки основного кольору, підвищує якість покриттів.

На рис. 3 показано вплив Fe_2O_3 на колірні характеристики покриттів на основі матричного емалевого скла 33-10, яке забарвлене CoO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$, NiO.

Аналіз рис. 3 дозволяє наочно прослідкувати, яким чином впливає залізо(III) оксид у кількості 0,25; 0,50; 0,75 мас.% на переміщення точки кольору покриття з барвником по графіку МКО:

– барвник CoO – № 117 → № 124 → № 125

→ № 126;

– барвник $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$ – № 127 → № 135

→ № 136 → № 137;

– барвник NiO – № 137 → № 144 → № 145

→ № 146.

Як видно з рис. 3 та табл. 2, введення Fe_2O_3 в матричне емалеве скло 33-10 у кількості до 0,75 мас.% практично не змінює розташування на графіку МКО точок кольору дослідних покриттів з барвниками CoO і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$, але створює відтінки основного кольору та підвищує якість покриттів. Поєднання Fe_2O_3 з NiO приводить до отримання коричневих кольорів покриттів різних відтінків, які характеризуються $\lambda = 594\text{--}613$ нм (помаранчева ділянка спектра) і більш високою чистотою кольору 18,67–35,11%.

Для дослідження процесів, що відбуваються під час випалу емалевого покриття при введенні в матричне скло глушників і барвників, було проведено диференційно-термічний аналіз стекл, що містять максимальну кількість добавок глушників TiO_2 , MoO_3 в поєднанні з комбінацією барвників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$ (рис. 4).

Як видно, на кривій ДТА скла з 3,0 мас.% MoO_3 при температурі 790°C спостерігається ендоефект, що вказує на плавлення кристалічної фази, яка, вірогідно, сформувалася в склі в момент різкого охолодження. Екзоефект, який проявляється на кривій ДТА в формі гострого піка при температурі 800°C , може свідчити про виділення кристалічної фази.

При додаванні в скло 15 мас.% TiO_2 на кривій ДТА спостерігаються піки, які вказують на ендоефекти невеликої інтенсивності, що, імовірно, супроводжують розчинення в розплаві скла

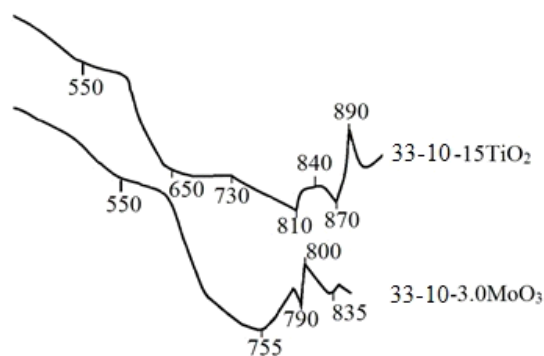


Рис. 4. Криві ДТА скла 33-10 з додаванням глушників та комбінації барвників $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CuO}$

двох кристалічних фаз при температурах 810 і 870°C . Судячи з відомих фактів поведінки титан діоксиду в склі, це можуть бути дві поліморфні модифікації TiO_2 : анатаз і рутил, що утворилися в склі на етапі фриткування. Екзоефект, який проявляється у формі гострого піка на кривій ДТА при більш високій температурі 890°C , свідчить про кристалізацію емалі. Отже, при температурі випалу 800°C глушіння титановмісних покриттів на основі даного скла відбуватися не може, що підтверджується не високими значеннями світлоти титановмісних покриттів з дослідженими барвниками.

За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено кристалічну фазу, яка виділяється в дослідних стеклах (рис. 5).

Для молібденовмісного скла витримування проводили впродовж 3 хв за температури 800°C (режим випалювання дослідних покриттів), при цьому на дифрактограмі фіксується наявність кристалічної фази MoO_3 (рис. 5,а).

Титановмісне скло витримували при температурі випалу покриттів 800°C впродовж 3 хв. Форма дифрактограми (рис. 5,б) – аморфне гало – говорить про те, що вміст кристалічної фази в покритті не перевищує 10%, що є на рівні чутливості порошкового методу Дебая-Шерера. Низький вміст кристалічної фази пояснюється тим, що активна кристалізація цього скла відбувається при температурі 890°C (рис. 5).

Висновки

В результаті здійснених досліджень визначені особливості глушіння безплюмбатної матричної емалі, до складу якої введено 1,5– 3,0 мас.% MoO_3 . Встановлено, що підвищення вмісту MoO_3 до 3 мас.% покращує якість покриттів та впливає на відтінки основного кольору, майже не змінюючи його колірний тон.

За результатами диференціально-термічних

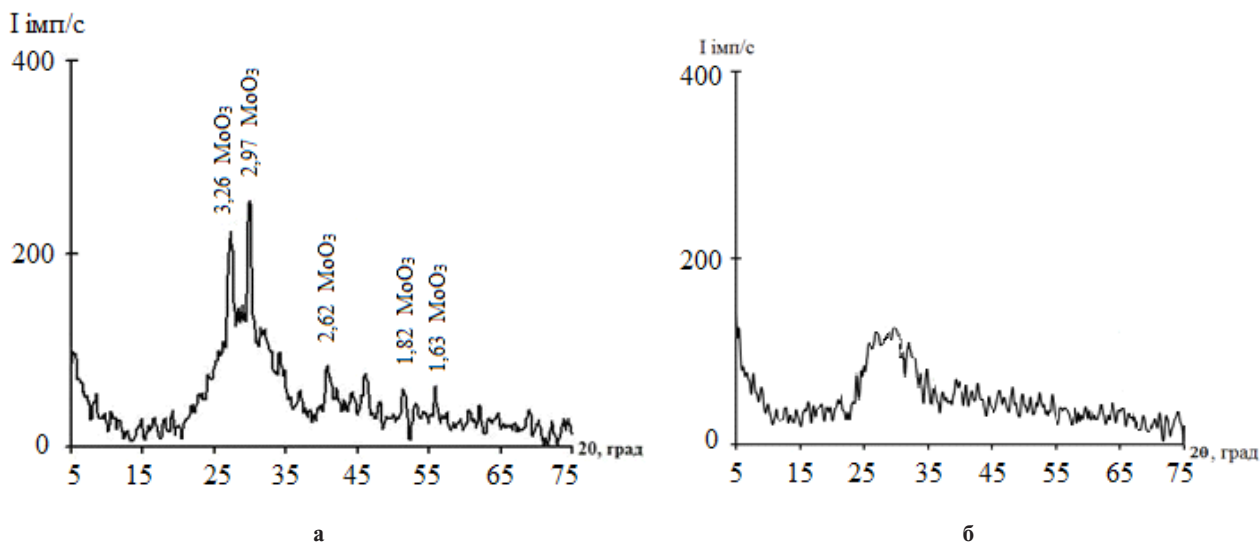


Рис. 5. Дифрактограма дослідних стекел: а – 33-10-3,0 MoO₃; б – 33-10-15 TiO₂

досліджень встановлено, що при додаванні в прозорі матричне емалеве скло 15 мас. % TiO₂ виділення кристалічної фази відбувається при більш високій температурі, ніж випалюються покриття, тому цей глушник не є ефективним в стеклах системи R₂O–BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ при температурі випалу 800°C.

Поєднання Fe₂O₃ з NiO дозволяє одержати коричневі кольори покриттів різноманітних відтінків, які характеризуються λ=594–613 нм (помаранчева ділянка спектру) та високою якістю поверхні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бородай О.А.* Довідник Національної спілки художників України. – К.: НСХУ, 2013. – 148 с.
2. *Бородай Ю.* Українська емаль: альбом-каталог. – К.: Український письменник, 2013. – 264 с.
3. *Технология эмали и защитных покрытий* / Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др. – Х.: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с.
4. *Ryzhova O., Goleus V., Khokhlov M.* Lead-free enamels in fine arts // Proceedings of the 24th International Enamellers Congress. – Chicago, USA; 2018. – P.225-229.
5. *Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings* / Ryzhova O., Khokhlov M., Goleus V., Nosenko A. // Chem. Chem. Technol. – 2015. – Vol.9. – No. 3. – P.343-347.
6. *Голєус В.И.* Свойства боросиликатных стеклофритт как основы для получения стеклоэмалевых покрытий // Вопр. химии и хим. технол. – 2017. – № 1. – С.47-52.
7. *Зубехин А.П., Яценко Е.А., Непомнящев А.А.* Бессвинцовые бороалюмосиликатные эмали для художественных изделий из меди // Стекло и керамика. – 1998. – № 12. – С.26-27.
8. *Царева Е.В., Спиридонов Ю.А.* Декоративные эмали по благородным металлам // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С.40-41.
9. *Пат. 118614 Україна*: МПК C03C 8/04. Склооснова для кольорових покриттів для міді // О.П. Рижова, Р.І. Кислічна, С.Ю. Науменко, О.Б. Гуржій. – № а 2017 04538; заявл. 10.05.2017; опубл. 11.02.2019. Бюл. № 3. – 3 с.
10. *Color modeling method at the preparation of colored silicate materials* / Ryzhova O., Polozhai S., Kyslychnaia R., Nagornaia T., Naymenko S. // Slovak Int. Sci. J. – 2019. – Vol.29. – P.29-32.
11. *Ryzhova O., Gurzhyi O.* Obtaining dyed decorative enamels for products made of gold, silver and copper // East. Eur. J. Enterprise Technol. – 2016. – Vol.4. – No. 5(82). – P.45-51.

Надійшла до редакції 05.06.2023

RESEARCH ON THE COMBINED EFFECT OF SILENCERS AND DYES ON THE COLORING OF ENAMEL COATINGS

O. Ryzhova ^{a, *}, S. Matsenko ^b, S. Naumenko ^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b Flexsol LLC, Dnipro, Ukraine

* e-mail: olgaryzhova2017@gmail.com

We investigated the combined effect of paired compositions of TiO₂, MoO₃ silencers, and CoO, NiO, K₂Cr₂O₇+CuO, Fe₂O₃ dyes on the quality and optical-color characteristics of enamel coatings based on the matrix glass of the R₂O–BaO–ZnO–Al₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ system. It was established that in the presence of CoO, NiO, K₂Cr₂O₇+CuO dyes, the addition of MoO₃ in the amount of up to 3 wt.% improved the quality of coatings, but did not lead to significant changes in the color tone, and only affected its shade. Introduction of Fe₂O₃ in the amount of up to 0.75 wt.% into the composition of the matrix glass, simultaneously combined with CoO, K₂Cr₂O₇+CuO dyes, showed a similar pattern. The combination of Fe₂O₃ with NiO resulted in obtaining brown coatings of various shades characterized by λ=594–613 nm (orange region of the spectrum). The inexpediency of adding 15 wt.% TiO₂ as a silencer for colored coatings based on the experimental matrix glass was established and the reasons for the absence of a silencing process at a firing temperature of 800°C were revealed.

Keywords: matrix glass; enamel coating; silencer; dye; color tone; color purity.

REFERENCES

1. Borodai OA. *Dovidnyk Natsionalnoi spilky khudozhnykiv Ukrainy* [Directory of the National Union of Artists of Ukraine]. Kyiv: NSKhU; 2013. p. 148. (in Ukrainian).
2. Borodai Yu. *Ukrainska emal: albom-kataloh* [Ukrainian enamel: catalog album]. Kyiv: Ukrainskyi Pysmennyk; 2013. 264 p. (in Ukrainian).
3. Bragina LL, Zubehin AP, Belyj YaI. *Tehnologiya emali i zashhitnyk pokrytii* [Technology of enamel and protective coatings]. Kharkiv: NTU «KhPI»; 2003. 484 p. (in Russian).
4. Ryzhova O, Goleus V, Khokhlov M. Lead-free enamels in fine arts. In: *Proceedings of the 24th International Enamellers Congress*; Chicago, USA; 2018. p. 225-229.
5. Ryzhova O, Khokhlov M, Goleus V, Nosenko A. Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings. *Chem Chem Technol.* 2015; 9(3): 343-347. doi: 10.23939/chcht09.03.343.
6. Goleus VI. Svoistva borosilikatnykh steklofritt kak osnovy dlia polucheniya stekloemalevykh pokrytii [Properties of borosilicate glass frit as a basis for obtaining glass-enamel coating]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2017; (3): 47-52. (in Russian).
7. Yatsenko EA, Zubekhin AP, Nepomnyashchev AA. Protective heat-resistant lead-free enamels for copper. *Glass Ceram.* 1998; 55: 390-392. doi: 10.1007/BF02694280.
8. Tsareva EV, Spiridonov YA. Decorative enamels on precious metals. *Glass Ceram.* 2012; 68: 308-309. doi: 10.1007/s10717-012-9377-5.
9. Ryzhova OP, Kyslichna RI, Naumenko SYu, Hurzhii OB, inventors; Ukrainian State University of Chemical Technology, assignee. *Skloosnova dlia kolorovykh pokryttiv dlia midi* [Glass base for colored coatings for copper]. Ukraine patent UA 118614. 2019 Feb 11. (in Ukrainian).
10. Ryzhova O, Polozhai S, Kyslychnaia R, Nagornaia T, Naymenko S. Color modeling method at the preparation of colored silicate materials. *Slovak Int Sci J.* 2019; 29: 29-32.
11. Ryzhova O, Gurzhyi O. Obtaining dyed decorative enamels for products made of gold, silver and copper. *East Eur J Enterprise Technol.* 2016; 5(82): 45-51. doi: 10.15587/1729-4061.2016.74852.