

SAT-23-1-CT(R)-03

---

INFLUENCE OF SMALL MODIFYING ADDITIVES ON PROPERTIES  
ENAMEL COATINGS

---

Olga Ryzhova, Maksim Khokhlov

---

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА  
СВОЙСТВА ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

---

**Ольга Рыжова**

Кафедра химической технологии керамики и стекла  
Украинский государственный химико-технологический университет  
E-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru

**Максим Хохлов**

Кафедра процессов, аппаратов и общей химической технологии  
Украинский государственный химико-технологический университет  
E-mail: maksim-hohlov1988@mail.ru.

*Influence of small modifying additives on the properties of enamel coatings. Introduction to the glass a small amount of unfluoride modifying additives  $Fe_2O_3$  and  $MnO_2$  actively influences on the composition of diffuse reflection factor of coats without pigment increases by 1,5-2 times in the range of 52-62%. Thus, the color tone of coats with red seleniumcadmium pigment changes from the range of the CIE chart magenta to range of red color depends on the glass composition. The effective influence on the optical characteristics of titanium coating of certain components:  $Li_2O$ ,  $BaO$ ,  $ZrO_2$ , and  $MoO_3$  was identified. These components as a "small additions" (up to 1.0 mass.%) do not change the basic molecular glass formula. Obtaining enamel coating in a thin layer which are based on them gives new properties to this coats.*

*Key words: enamel coatings, unfluoridated, low-temperature, diffuse reflection coefficient, yellowness degree, small additions, the properties of enamels.*

**ВВЕДЕНИЕ**

В эмалировочной отрасли промышленности одним из самых энергозатратных, кроме варки эмалей, является этап обжига эмалевых покрытий. На большинстве современных предприятий температура обжига эмалированных изделий составляет 840–850°C. Снижение её на 30–50°C будет способствовать уменьшению производственных энергетических затрат [3].

При изготовлении как цветных, так и белых эмалевых покрытий, особое значение имеет процесс глушения эмали при обжиге. Основным глушителем в белых покровных эмалях является диоксид титана в форме анатаза или рутила. При чём наиболее желательным процессом является кристаллизация титана в форме анатаза, который придаёт эмалям голубой цвет. Для белых титановых стеклопокрытий наиболее желательным является кристаллизация титана в форме анатаза, что придает покрытию более голубой оттенок. Это возможно достичь путем варьирования основных и вспомогательных компонентов в составе эмалей и понижения температуры обжига эмалевых покрытий. Также большое значение имеет динамика изменения вязкости эмалевого расплава при обжиге.

Установлено [5, 9], что введение в основной состав стекла малых добавок определенных компонентов является средством существенного воздействия на его структуру и свойства, одним из способов управления процессом кристаллизации стеклопокрытия.

В связи с указанным, тематика исследований является актуальной, поскольку направлена на получение декоративных стеклоэмалевых покрытий с пониженной температурой обжига, которые обеспечат высокую антикоррозийную защиту стальных изделий и будут экологически безопасными.

Целью работы является установление зависимостей опико-цветовых характеристик эмалевых покрытий от состава стеклоосновы и разработка малофтористых и бесфтористых яркоокрашенных и белых антикоррозионных эмалевых покрытий с пониженной температурой обжига для изделий хозяйственно-бытового назначения при введении в их химический состав незначительного количества модифицирующих добавок.

### МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По материалам технической литературы [1, 4] установлено, что большинство составов цветных и белых эмалей сосредоточены в определенной области натрийборосиликатной системы, ограниченной:  $\text{SiO}_2$  – 40,0–70,0 мас.%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 10,0–30,0 мас.%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 15,0–30,0 мас.%. Однако, некоторые бесфтористые составы белых эмалей выходят за рамки этого ограничения в область с повышенным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  и уменьшенным  $\text{SiO}_2$ . Так достигается легкоплавкость эмалей при отсутствии фтора. Но область системы с повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  как потенциальная для получения бесфтористых стеклоэмалей является перспективной с точки зрения создания химически-стойких покрытий.

Традиционным путем повышения легкоплавкости эмалей является увеличение в их составе щелочных оксидов. В наших исследованиях с этой целью использованы оксиды железа и марганца, которые ранее не вводились в состав фритты для пигментного метода окрашивания, поскольку они являются активными хромофорами для стекла.

В предыдущих исследованиях [2, 7] был выполнен анализ свойств бесфтористого стекла и покрытий, в которых менялось содержание компонентов основной базовой натрийборосиликатной системы ( $\text{SiO}_2$  – 45,4–51,3 мас.%;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 11,7–17,9 мас.%;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 15,0–22,7 мас.%), количество других компонентов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) оставалось на постоянном уровне – 20,7 мас.% и во все составы вводили модифицирующую добавку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,0 мас.%) вместо  $\text{SiO}_2$ .

Покрытия, содержащие железо и окрашенные красным селенокадмиевым пигментом, качественно поменяли значения цветовых показателей. Например, цветовой тон на основе стекол без  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  лежит в пурпурной области графика МКО, а с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  смещен в область красного цвета.

Известно, что пурпурные цвета возникают при смешиваемые волн красного и фиолетового участков спектра видимого света, а дополнительным цветом к фиолетовому является желтый цвет. Вероятно, одной из причин появления качественных красных покрытий является оптическое смешение пурпурного цвета, придающего покрытию селенокадмиевый пигмент и зеленовато-желтого цвета фритты, содержащей железо. Поэтому при аддитивном смешивании этих цветов они обесцвечиваются, проявляя красный цвет покрытия. Качественные изменения светлоты покрытий в исследуемых составах объясняются высокими показателями КДО (52-62%) железосодержащей стеклоосновы.

Таким образом, введение в состав эмалей модифицирующих добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 1,0 мас.% вместо  $\text{SiO}_2$ , позволило получить в лабораторных условиях красные покрытия со стабильными цветовыми характеристиками, для которых рациональной температурой обжига является 800°C.

Известно, что функцию плавней в силикатном стекле могут выполнять оксиды железа и марганца, которые являются дешёвыми и легкодоступными материалами. На примере одного из бесфтористых составов эмалей, с содержанием  $\text{SiO}_2$  более 47 мас.%, изучено влияние соотношения модифицирующих добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  в общем количестве 1,0 мас.% на свойства фритт и покрытий, окрашенных красным пигментом. Совместное присутствие указанных оксидов должно способствовать физическому и химическому обесцвечиванию фритты, что имеет важное значение для получения яркоокрашенных стеклопокрытий с высокой чистотой цвета.

При поэтапном замещении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $\text{MnO}_2$  наблюдается увеличение растекаемости фритт с 29,0 до 34,0 мм, КДО эмалей, не содержащих пигмент, повышается на 10–12%,

цветовой тон смещается в коротковолновую часть красного спектра от 660 до 640 нм, при этом увеличилась светлота на 5–6%, а также блеск исследовательских покрытий с 63 до 84%.

Таким образом, были разработаны бесфтористые яркоокрашенные эмалевые покрытия, полученные путем введения в состав стеклоосновы модифицирующих добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  в незначительных концентрациях, которые обжигаются при температуре 800°C. Учитывая тот факт, что на многих предприятиях производства посуды температура обжига эмалированных изделий составляет 840–850°C, использование разработанных эмалей будет способствовать значительной экономии производственных средств. Также эти эмали можно использовать в промышленных условиях с низкотемпературным кратковременным режимом обжига для крупногабаритных изделий газовой аппаратуры [6].

Для создания легкоплавкой белой титановой эмали в качестве исходной был взят производственный аналог титановой фритты ЭСП-117. В этом составе было в 2,5 раза уменьшено содержание фтора, которое было замещено на  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Известно [10, 11], что этот компонент способствует кристаллизации титановых эмалей. Для получения качественных белых эмалевых покрытий необходимо придерживаться соответствующих оптико-цветовых показателей: КДО –  $\geq 75\%$ , степень желтизны (G) –  $\leq 6\%$ .

Согласно поставленной задаче – повысить легкоплавкость фритты без потери её химической стойкости – на основе литературных данных в качестве модифицирующих добавок были выбраны оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$ , активно уменьшающие вязкость силикатного стекла. Выбранные оксиды введены в исходную стеклоэмаль одновременно сверх 100 мас.% в небольшом количестве – 1,25 мас.%, с интервалом 0,25 мас.% в качестве модифицирующих добавок.

При совместном введении в состав эмалей  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  не ухудшился показатель выщелачиваемости – все эмали соответствуют первому гидролитическому классу водостойкости. Положительное влияние модифицирующие добавки оказали и на растекаемость – 43 мм при соотношения  $\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO} = 2 : 3$  ( $\text{Li}_2\text{O}$  – 0,5 мас.%;  $\text{BaO}$  – 0,75 мас.%). Растекаемость производственного аналога 35 мм.

Оптико-цветовые характеристики получившихся эмалевых покрытий после обжига в лабораторных условиях при 800°C имеют следующие показатели: КДО – 78%; коэффициент зеркального отражения (КЗО) – 75%; G – 4,57%.

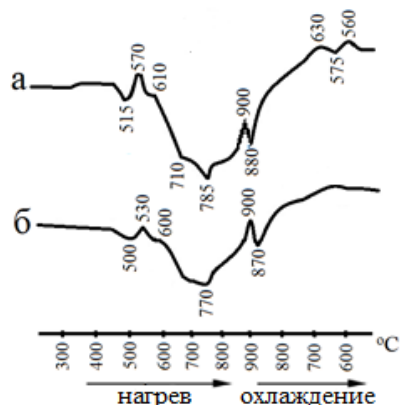
Таким образом, присутствие в малофтористых эмалях щелочного компонента  $\text{Li}_2\text{O}$ , а также щелочноземельного  $\text{BaO}$  обеспечило существенное увеличение растекаемости исследовательских эмалей, высокие показатели водостойкости, а также улучшение оптических характеристик покрытий [8].

Для процесса выделения кристаллов анатаз-рутил из прозрачной титановой эмали во время ее обжига особо важны вещества, инициирующие процесс зарождения центров кристаллизации.

В работе изучено влияние на свойства титановых эмалей оксидов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , введённых в небольшом количестве (до 1 мас.%) сверх 100 мас.% в состав малофтористой эмали с интервалом 0,25 мас.%. Растекаемость фритты при добавлении этих компонентов снизилась в среднем на 10 мм, а водостойкость осталась неизменной – 1-й гидролитический класс.

$\text{MoO}_3$  увеличил показатель блеска на 15–20%, он составил 86%. При визуальном восприятии все покрытия получились серо-голубого оттенка, а показатель степени желтизны имеет отрицательное значение и составляет в среднем  $G = -14\%$ . Из всех проверенных компонентов наиболее перспективным как по визуальной оценке, так и по комплексу оптико-цветовых показателей эмалей является добавка  $\text{ZrO}_2$  в количестве 0,50 мас.%; свойства покрытий после обжига при 800°C: КДО – 76%, КЗО – 68%, G – 2,76%. При введении 0,75 мас.%  $\text{ZrO}_2$  в состав фритт покрытия имеют наивысшую степень заглушенности – КДО возрастает до 85%, но возрастает и показатель степени желтизны –  $G = 7,79\%$ .

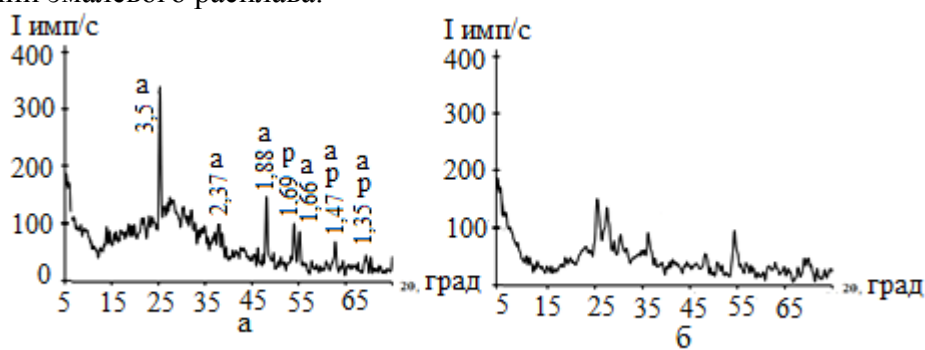
Для выяснения характера кристаллизации в опытных малофтористых титановых эмалях были проведены дифференциально-термический анализ фритт (рис. 1) и рентгенофазовый анализа покрытий (рис. 2). Для анализа использованы эмали МФ-12 (0,75 мас.%  $ZrO_2$ ), и МФ-20 (0,75 мас.%  $MoO_3$ ).



а – эмаль с содержанием 0,75 мас.%  $ZrO_2$ ; б – эмаль с содержанием 0,75 мас.%  $MoO_3$

Рисунок 1 – Дифференциально-термический анализ титановых эмалей

Фиксирование кривых ДТА проведено при повышении температуры до  $900^{\circ}C$  и дальнейшем охлаждении до  $500^{\circ}C$ . На всех термограммах наблюдаются экзоэффекты при температурах 570 и  $530^{\circ}C$ , с которыми можно связать выделение кристаллов  $TiO_2$  в форме анатаза, который в процессе дальнейшего повышения температуры растворяется в расплаве эмали, о чем свидетельствуют заостренные формы пиков эндоэффектов в районе температур 785 и  $770^{\circ}C$ . Кроме того при понижении температуры зафиксировано выраженные эндоэффекты – 880 и  $870^{\circ}C$  – свидетельствующие об интенсивной кристаллизации рутила при охлаждении эмалевого расплава.



а - анатаз; р - рутил

а – эмаль с содержанием 0,75 мас.%  $ZrO_2$ ; б – эмаль с содержанием 0,75 мас.%  $MoO_3$

Рисунок 2 – Рентгенофазовый анализ эмалей после обжига при  $800^{\circ}C$

Малофтористая эмаль с добавкой 0,75 мас.%  $MoO_3$  характеризуются низкими температурами эндоэффектов размягчения –  $500^{\circ}C$  и экзоэффектов выделения зародышей анатаза  $530^{\circ}C$  (рис. 1). Несмотря на такую легкоплавкость и ранний процесс образования зародышей кристаллической фазы, эта эмаль характеризуется наименьшей интенсивностью пиков, которые трудно интенсифицировать, а также неудовлетворительными значениями оптических характеристик: КДО – 57%, КЗО – 72%, G – -12,24%.

Путем анализа комплексных исследований, учитывая два основных показателя – белизну и показатель желтизны, а также за визуальной оценкой покрытий, выявлено, что лучшей является эмаль с содержанием 0,75 мас.%  $ZrO_2$ . Она имеет наибольшую относительную интенсивность характеристического пика анатаза, что свидетельствует о преимущественном содержании в обожженном покрытии этой фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние малых модифицирующих добавок на процесс формирования качественных эмалевых покрытий различной цветовой гаммы. Введение в состав

бесфтористой покровной эмали модифицирующих добавок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  в небольшом количестве (1,0 мас.%) в соотношении 1 : 1, улучшает легкоплавкость, обесцвечивает фритты, а также улучшает оптико-цветовые характеристики яркоокрашенных стеклокровных красного цвета ( $\lambda - 640$  нм,  $P - 50\%$ ,  $L - 29-21\%$ ,  $K3O - 62-84\%$ ). Выявлено влияние на кристаллизационную способность титановых эмалей малых добавок (до 1,0 мас.% сверх 100 мас.ч. основного стекла) некоторых компонентов:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ . Оксиды лития и бария при совместном введении в состав стекла способствуют увеличению легкоплавкости эмалей, благодаря чему покрытия обжигаются при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Введение диоксида циркония в количестве 0,5 мас.% приводит к росту глушения эмалевых покрытий, при этом КДО и показатель желтизны находятся на уровне заданных характеристик. Добавление в состав титановой фритты  $\text{MoO}_3$ , даже в количестве 0,25 мас.%, придаёт покрытиям серый оттенок, при этом показатель желтизны имеет отрицательное значение.

#### ЛИТЕРАТУРА:

[1] Pagliuca, S. Faust, W. D. «Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. The Preparation, Application and Properties of Enamels», Mantova: Tipografia Commerciale, 2011, 900 p.

[2] Ryzhova, O., Khokhlov, M., Goleus, V., Nosenko, A. «Influence of iron oxides on the properties of unfluoridated enamel frit glass and coatings», Chemistry & Chemical Technology, 2015, №3, P. 343–347.

[3] Sarrazy, K., Aronica, A., Leseur, A. «Low fire enamels for new pre-primed steels», 23rd International Enamellers Congress, Florence, 2015, P. 88–100.

[4] Брагина, Л.Л., Зубехина, А.П., Белый, Я.И., Гузий, В.А., Казанов, Ю.К., Рыщенко, М.И., Соболев, Н.П., Яценко, Е.А. «Технология эмали и защитных покрытий», Харьков: НТУ ХПИ, 2003, 484 с.

[5] Павлушкин, Н.М., Хомаковская, Р.Я., Тимофеева, Л.К. «Влияние модифицирующих добавок на процесс кристаллизации стекла», Стекло и керамика, 1967, №3, С. 11–16.

[6] Рижова, О.П., Хохлов, М.А., Кислична, Р.І. «Безфтористі яскравозабарвлені склопокриття зі зниженою температурою випалу», Технологический аудит и резервы производства, 2015, №3/4(23), С. 12–17.

[7] Рижова, О.П., Хохлов, М.А., Голуус, В.І. «Дослідження впливу хімічного складу склофрит на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію», Вопросы химии и химической технологии, 2013, № 5, С. 162–166.

[8] Рижова, О.П., Хохлов, М.А., Кислична, Р.І. «Розробка білих титанових емалевих покриттів зі зниженою температурою випалу», Технологический аудит и резервы производства, 2015, №4/4(24), С. 25–30.

[9] Хомаковская, Р.Я. «Химия титаносодержащих стекол и ситаллов», М.: Химия, 1978, 288 с.

[10] Яценко, Е.А. «Взаимное влияние компонентов белых однослойных стеклоэмалей на механизм глушения», Стекло и керамика, 2009, №11, С. 30–33.

[11] Яценко, Е.А. «Влияние добавок  $\text{P}_2\text{O}_5$  на процесс кристаллизации  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  при глушении белых однослойных стеклоэмалевых покрытий», Стекло и керамика, 2010, №12, С. 24–26.

#### Для контактов:

К.т.н., доцент Рыжова Ольга Петровна, кафедра химической технологии керамики и стекла ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, (+38097) 566-44-86, olga\_ryzhova777@mail.ru.

К.т.н., ассистент Хохлов Максим Андреевич, кафедра процессов, аппаратов и общей химической технологии ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, (+38066) 567-03-96, maksim-hohlov1988@mail.ru.