

6. Nebesnyi, R. Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde [Text] / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Y. Dmytruk, N. Lapychak // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. — 2013. — № 6/6(66). — P. 40–42. doi:10.15587/1729-4061.2013.19130
7. Nebesnyi, R. V. Methacrylic acid. Obtaining by condensation of propionic acid with formaldehyde in the gas phase [Text] / R. V. Nebesnyi, V. V. Ivasiv, V. M. Zhyznovskyi, Z. G. Pikh // Khimichna promyslovist' Ukrainy. — 2012. — Vol. 1. — P. 3–6.
8. Nebesnyi, R. The kinetic of the gas phase aldol condensation reaction of propionic acid with formaldehyde on $B_2O_3-P_2O_5-WO_3/SiO_2$ catalyst [Text] / R. Nebesnyi, V. Ivasiv, Z. Pikh, V. Zhyznovskyi, Y. Dmytruk // Chemistry & Chemical Technology. — 2014. — Vol. 8(1). — P. 29–34.
9. Ai, M. Formation of methyl methacrylate by condensation of methyl propionate with formaldehyde over silica-supported cesium hydroxide catalysts [Text] / M. Ai // Applied Catalysis A: General. — 2005. — Vol. 288, № 1–2. — P. 211–215. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.027
10. Bailey, O. H. Methacrylic acid synthesis [Text] / O. H. Bailey, R. A. Montag, J. S. Yoo // Applied Catalysis A: General. — 1992. — Vol. 88, № 2. — P. 163–177. doi:10.1016/0926-860x(92)80213-v
11. Ding, S. Condensation of Methyl Propionate with Formaldehyde to Methyl Methacrylate over Cs-Zr-Mg/SiO₂ Catalysts [Text] / S. Ding, L. Wang, R. Y. Yan, Y. Y. Diao, Z. X. Li, S. J. Zhang, S. J. Wang // Advanced Materials Research. — 2011. — Vol. 396-398. — P. 719–723. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.396-398.719
12. Production of unsaturated acids or esters thereof [Electronic resources]: Patent 7053147 US / Jackson S. D., Johnson D. W., Scott J. D. et al.; assignee: Lucite International UK Limited (GB). — Appl. № 346191. Filed 17.01.2003. Published 30.05.2006. — Available at: \www/URL: http://patents.justia.com/patent/7053147
13. Nebesnyi, R. Complex oxide catalysts of acrylic acid obtaining by aldol condensation method [Text] / R. Nebesnyi // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. — 2015. — № 1/6(73). — P. 13–16. doi:10.15587/1729-4061.2015.37405

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ B_2O_3 И P_2O_5 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработаны новые каталитические системы на основе оксидов бора и фосфора, промотированного смесями оксидов переходных металлов для процесса газозафазной конденсации

метилпропионату и пропионовой кислоты с формальдегидом с образованием метакриловой кислоты и метилметакрилата. Установлено влияние температуры на конверсию, селективность и выход целевых продуктов. Определена оптимальная по выходу каталитическая система $B_2O_3-P_2O_5-Bi_2O_3-WO_3/SiO_2$.

Ключевые слова: метакриловая кислота, метилметакрилат, пропионовая кислота, альдольная конденсация, катализатор, метилпропионат, формальдегид.

Лачичак Назарій Ігоревич, аспірант, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, e-mail: glominik@gmail.com.

Івасів Володимир Васильович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Небесний Роман Володимирович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Майкова Світлана Віталіївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра харчових технологій та ресторанної справи, Львівський інститут економіки і туризму, Україна.

Лачичак Назарій Ігоревич, аспірант, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Івасів Володимир Васильович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Небесний Роман Володимирович, кандидат технічних наук, докторант, кафедра технологій органічних продуктів, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Майкова Світлана Віталіївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра пищевых технологий и ресторанного дела, Львовский институт экономики и туризма, Украина.

Lapychak Nazariy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, e-mail: glominik@gmail.com.

Ivasiv Volodymyr, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Nebesnyi Roman, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.

Maikova Svitlana, Lviv Institute of Economy and Tourism, Ukraine

УДК 666.293.522

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.76516

**Рижова О. П.,
Гуржій О. Б.**

ПІДВИЩЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ БЕЗСВИНЦЕВОЇ ЮВЕЛІРНОЇ ЕМАЛІ

Приведені результати розробки водостійкої емалі для золота, срібла та міді. Дослідження проводились в напрямку підвищення стійкості безсвинцевої склооснови до дії води. Встановлено вплив Al_2O_3 , TiO_2 та ZnO на основні властивості скла. В результаті проведених досліджень водостійкість вихідного скла підвищено в 10 разів.

Ключові слова: ювелірна емаль, безсвинцева емаль, водостійкість, показник заломлення скла, золото, срібло, мідь.

1. Вступ

В наш час основний напрямок в емальовальній промисловості належить емальованню чорних і легких металів, однак художнє емальовання благородних та кольорових металів, передусім золота, срібла, міді та їх сплавів, не

перестає привертати увагу дизайнерів та виробників високохудожніх сувенірних і ювелірних виробів.

До ювелірних (художніх) емалей відносяться всі емалі, які можливо використовувати для нанесення на золото, срібло чи мідь з творчим задумом. Такий тип емалей дозволяє отримати самостійний виріб, виконаний

в техніці емалювання, або як декоративний елемент оздоблення виробу [1].

Кращими для емалювання є золото та срібло. Але із-за своєї високої вартості дані метали використовуються лише для ювелірних виробів та посуду. Для емалювання в декоративно-прикладному мистецтві широко використовують мідь та її сплави. Відомо [2], в разі успішного розтікання і закріплення емалі на міді, то вона гарантовано може бути застосована для емалювання срібла та золота. Це обумовлено схожістю властивостей [3] цих металів.

Емальовані прикраси постійно контактують з тілом людини, піддаються впливу — поту, води та миючих засобів. Втрата блиску, зміна кольору під впливом таких реагентів та вміст токсичних компонентів є недопустимим. Тому розробка безсвинцевих ювелірних емалей з підвищеною хімічною стійкістю є актуальною.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження — скло та емалеві покриття на його основі.

Для забезпечення зчеплення склопокриття з металевою основою та формування якісної склоповерхні необхідно узгодження властивостей двох різнорідних матеріалів — металу та емалі. Найважливішими властивостями для ювелірних емалей є — температурний коефіцієнт лінійного розширення, температура початку розм'якшення, міцність зчеплення, хімічна стійкість, блиск, відсутність дефектів на емалевому покритті. Для утворення якісного покриття емалі повинні володіти певними характеристиками:

- температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) емалі повинен бути $95-120 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, тобто близьким до ТКЛР металевої основи;
- температура випалу до 800 °С, тобто значення температури початку розм'якшення (ТПР) емалі < 600 °С;
- вилуговування (W) < 2,0 см³/г, тобто клас водостійкості не нижче 4/98 [4].

3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи було підвищення водостійкості безсвинцевої емалі для художньо-декоративних та ювелірних виробів із золота, срібла та міді. Для досягнення поставленої мети було проведено корегування хімічного складу склооснови, яка була розроблена раніше.

При цьому необхідно виконати наступні задачі:

1. Дослідити вплив компонентів Al_2O_3 , TiO_2 та ZnO на основні властивості безсвинцевої емалі.
2. Встановити раціональне співвідношення компонентів Al_2O_3 , TiO_2 та ZnO для отримання водостійкого скла, яке буде задовольняти вимогам для нанесення на золото, срібло та мідь.
3. Отримати емалеві покриття на основі дослідного скла на мідних зразках.

4. Аналіз літературних даних

Синтез існуючих складів емалей для кольорових металів здійснений переважно на основі базової системи $R_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2$ [5]. Вміст токсичного оксиду свинцю до 65 мас. %. Глушіння свинцевих силікатних

емалей досягається добавкою триоксиду миш'яку. Фазою, що глушить, є миш'яковокислий свинець $Pb(AsO_3)_2$, який являється також токсичним компонентом. Тоді як для глушіння безсвинцевих емалей застосовують більш безпечні сировинні матеріали — TiO_2 , SnO_2 та ін.

В стандартизованій документації, яку використовують на виробництві, закладені вимоги до якості емальованих ювелірних виробів. Незважаючи на те, що вони можуть принципово відрізнятися між собою за формою та розмірами [6], можна встановити загальні вимоги, яким повинен задовольняти емалевий шар на всіх видах продукції. Незалежно від призначення та умов експлуатації емаль повинна:

- міцно з'єднуватися з металом;
- не руйнуватися під дією розчинів і газів, з якими контактує в умовах експлуатації;
- утворювати щільний шар на поверхні металу, тобто не мати тріщин і пор;
- бути гладкою, легко піддаватися чистенню;
- не містити сполуки, що можуть шкодити здоров'ю людини.

Дослідження у напрямку розробки хімічностійких емалей для золота срібла та міді мають певні труднощі. Компоненти скла, які підвищують хімічну стійкість (SiO_2, ZrO_2) одночасно підвищують ТПР та знижують ТКЛР [7]. Така зміна властивостей ускладнює нанесення емалі на кольорові метали. Адже ТКЛР та ТПР відіграють важливу роль при емалюванні. Узгоджене значення ТКЛР впливає на міцність зчеплення емалі з металевою основою, а ТПР визначає раціональну температуру випалу емалевого покриття. Отримання хімічностійкої емалі з максимально низькою ТПР та максимально високим ТКЛР можливо за рахунок раціонального підбору компонентів та їх вмісту у складі емалі.

Відомо [7], що оксиди алюмінію, титану та цинку підвищують хімічну стійкість та показник заломлення скла. Однак на властивість скла впливає не лише концентрація вмісту компонентів, а і їх структурний стан в сітці основного скла. Наприклад, алюміній та титан можуть знаходитись в склі з координаційним числом 6 та 4. Сумісна присутність алюмінію, титану та бору в умовах надлишку оксидів лужних і лужноземельних металів призводить до побудови єдиного алюмотитаноборосилікатного каркасу [8].

Значних результатів досягли майстри заводу «Дружна гірка» (Росія). Ними було отримано 14 хімічностійких декоративних емалей. Однак в 90-і роки робота над ними була призупинена, а рецептура шихт втрачена [2].

В системі $SiO_2-B_2O_3-R_2O_3-RO-R_2O-F$ було розроблено ювелірну емаль. Підвищення вмісту оксиду кадмію чи оксиду алюмінію за рахунок оксиду кремнію при постійному рівні оксиду бору і свинцю призводить до зниження хімічної стійкості скла та до зростання ТКЛР. Хімічна стійкість була визначена зерновим методом по відношенню до 4 % оцтової кислоти. Але, на жаль, точних даних з хімічної стійкості автор не наводить [9].

При дослідженні відомих складів свинецьвміщуючих емалей було встановлено [10], що значення їх водостійкості лежить в межах 0,16–0,29 мл/г. Але ТКЛР даних складів $80-91 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Автором [2] було зварено більше 40 складів склоемалей, які відомі з патентів та технічної літератури.

Більшість з них виявилися непридатними для нанесення на благородні метали через високу температуру нанесення вище 800 °С, або через низьку кислотостійкість.

У багатьох випадках [1, 2, 9, 11–13] при розробці нових складів ювелірних емалей кількісні значення хімічної стійкості не приводяться. Можливо, у зв'язку зі складністю отримання хімічностійкого скла, яке буде забезпечувати якісне емалеве покриття на золоті, сріблі та міді.

Таким чином, постає необхідність в розробці нових складів водостійких безсвинцевих емалей, що не будуть поступатися за своїми декоративними, технологічними та експлуатаційними властивостями свинцевмістним аналогам.

5. Матеріали та методи дослідження

Для розробки водостійкої склооснови для золота, срібла та міді було обрано склад легкоплавкого скла, яке було отримано на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». Хімічний склад вихідного скла, мол. %: SiO_2 – 51,90; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 24,95; $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$ – 20,15; Al_2O_3 – 1; TiO_2 – 1; ZnO – 1. Його основні властивості – вилуговування – 2,02 $\text{cm}^3/\text{г}$, показник заломлення – 1,536, температура початку розм'якшення – 540 °С, температурний коефіцієнт лінійного розширення – $115 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$. Базове скло забезпечує гладке емалеве покриття на мідних зразках. Однак низька хімічна стійкість (5/98 гідролітичний клас), низький показник заломлення та блиск (40 %) є недоліками обраного складу. Тому з метою удосконалення вихідного скла проводили підвищення вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , як компоненти, що підвищують водостійкість та показник заломлення.

Для планування експерименту використано симплекс-центроїдний план Шеффе 4-го порядку, згідно з яким експериментальні точки розташовуються у вершинах тетраедру, на серединах ребер, центрах граней та у центрі самого тетраедру (рис. 1). Вміст компонентів Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO варіювано від 1 до 10 мол. % (табл. 1).

Матриця планування та хімічний склад емалей, а також результати розрахунку коефіцієнту ψ_B [14], який дозволяє передбачити структурний стан алюмінію та бору в склі, приведені в табл. 1.

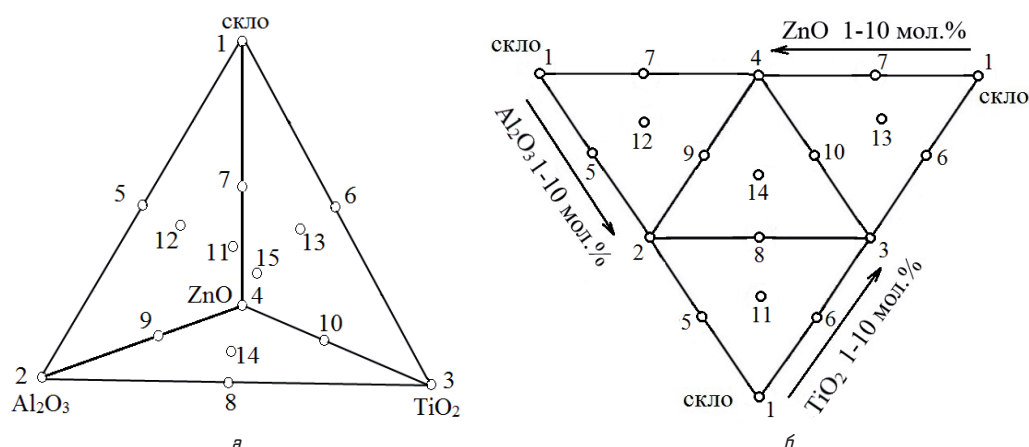


Рис. 1. Симплекс-центроїдний план експерименту: а — план у загальному вигляді; б — план у розгорнутому вигляді

Таблиця 1

Матриця планування, хімічний склад (мол. %) та ψ_B дослідного скла

Но- мер скла	План в псевдо- компонентах				Вміст компонентів в мол. %				ψ_B
					Базове скло (X1)		Al_2O_3 (X2)	TiO_2 (X3)	
	X1	X2	X3	X4	$\Sigma \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 +$ $+ \text{BaO} + \text{K}_2\text{O}$				
1Н	1	0	0	0	97	1	1	1	1,57
2Н	0	1	0	0	88	10	1	1	0,91
3Н	0	0	1	0	88	1	10	1	1,53
4Н	0	0	0	1	88	1	1	10	1,53
5Н	1/2	1/2	0	0	92,5	5,5	1	1	1,26
6Н	1/2	0	1/2	0	92,5	1	5,5	1	1,57
7Н	1/2	0	0	1/2	92,5	1	1	5,5	1,57
8Н	0	1/2	1/2	0	88	5,5	5,5	1	1,24
9Н	0	1/2	0	1/2	88	5,5	1	5,5	1,24
10Н	0	0	1/2	1/2	88	1	5,5	5,5	1,53
11Н	1/3	1/3	1/3	0	91	4	4	1	1,35
12Н	1/3	1/3	0	1/3	91	4	1	4	1,35
13Н	1/3	0	1/3	1/3	91	1	4	4	1,56
14Н	0	1/3	1/3	1/3	88	4	4	4	0,89
15Н	1/4	1/4	1/4	1/4	90,25	3,25	3,25	3,25	0,63

Дослідні емалі зварено при температурі 1250 °С в печі з силітовими нагрівачами протягом 90 хвилин. Процес варіння склоемалей відбувався без видимих особливостей. Готовність перевіряли пробою на нитку та коржик. Фритували сухим способом, тобто виливали розплав тонким струменем між залізними валками.

Для дослідного скла експериментально визначено комплекс фізико-хімічних властивостей: водостійкість (W) зерновим методом, показник заломлення (n_D) імерсійним методом, температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) та температуру початку розм'якшення (ТПР) дилатометричним методом [15].

Готову склофриту подрібнювали в агатовій ступці та просіювали через сито №0063. Склопорошок, що пройшов скрізь сито використовували для приготування шлікеру за наступним рецептом, мас. ч: фрита – 100, вода – 40, органічна зв'язка – 3,3. Всі дослідні емалі були нанесені на знежирені мідні зразки методом обливу. Покриття випалювали при температурі 800 °С. Емаль наносили в 2 шари.

Блиск емалевих покриттів оцінювали за величиною коефіцієнта дзеркального відображення (КДзВ), значення якого вимірювали на приладі БФ-2 [16].

6. Результати дослідження

Властивості дослідних емалей приведені в табл. 2.

На основі аналізу результатів досліджень властивостей скла (табл. 2) отримано рівняння регресії (1)–(4), які використано для побудови графіків залежності властивостей скла від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO (рис. 2–5). За математичними моделями та графіками оцінювали фізико-хімічний зміст процесу та тенденцію впливу компонентів на властивості. Адекватність рівнянь регресії перевіряли за критерієм Стьюдента [17].

Таблиця 2

Властивості розроблених склаемалей

Но- мер скла	ТКЛР $\alpha_{20-400} \cdot 10^7$, град ⁻¹	ТПР, °С	Витрати на титрування 0,01 н розчину НСІ, см ³ /г	Клас водостій- кості	<i>n_D</i>	КДзВ, %
1Н	115	540	2,02	5/98	1,536	46
2Н	51	550	0,40	3/98	1,536	29
3Н	80	550	1,23	4/98	1,566	40
4Н	95	528	0,44	3/98	1,566	48
5Н	79	590	0,16	2/98	1,566	31
6Н	90	555	1,59	4/98	1,557	45
7Н	95	555	0,23	3/98	1,549	38
8Н	70	555	0,98	4/98	1,549	23
9Н	104	558	0,36	3/98	1,549	35
10Н	105	550	0,19	2/98	1,549	60
11Н	82	560	1,00	4/98	1,549	35
12Н	101	550	0,44	3/98	1,549	47
13Н	92	545	0,52	3/98	1,549	33
14Н	95	550	0,21	3/98	1,549	39
15Н	80	535	0,50	3/98	1,549	60

$$TKLP = x_1 \cdot 115 + x_2 \cdot 51 + x_3 \cdot 80 + x_4 \cdot 95 - x_1 \cdot x_2 \cdot 16 - x_1 \cdot x_3 \cdot 30 - x_1 \cdot x_4 \cdot 40 + x_2 \cdot x_3 \cdot 18 + x_2 \cdot x_4 \cdot 124 + x_3 \cdot x_4 \cdot 70 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 84 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 174 - x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 126 - x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 105 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 3468; \quad (1)$$

$$ТПР = x_1 \cdot 540 + x_2 \cdot 550 + x_3 \cdot 550 + x_4 \cdot 528 + x_1 \cdot x_2 \cdot 180 + x_1 \cdot x_3 \cdot 40 + x_1 \cdot x_4 \cdot 84 + x_2 \cdot x_3 \cdot 20 + x_2 \cdot x_4 \cdot 76 + x_3 \cdot x_4 \cdot 44 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 360 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 732 - x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 351 - x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 222 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 2236; \quad (2)$$

$$W = x_1 \cdot 2,02 + x_2 \cdot 0,405 + x_3 \cdot 1,23 + x_4 \cdot 0,44 - x_1 \cdot x_2 \cdot 4,21 - x_1 \cdot x_3 \cdot 0,14 - x_1 \cdot x_4 \cdot 3,98 + x_2 \cdot x_3 \cdot 0,636 - x_2 \cdot x_4 \cdot 0,23 - x_3 \cdot x_4 \cdot 2,56 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 5,382 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 11,355 + x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 0,87 - x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 8,973 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 64,872; \quad (3)$$

$$nD = x_1 \cdot 1,536 + x_2 \cdot 1,536 + x_3 \cdot 1,566 + x_4 \cdot 1,566 + x_1 \cdot x_2 \cdot 0,12 + x_1 \cdot x_3 \cdot 0,024 - x_1 \cdot x_4 \cdot 0,008 - x_2 \cdot x_3 \cdot 0,008 - x_2 \cdot x_4 \cdot 0,008 - x_3 \cdot x_4 \cdot 0,068 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot 0,327 - x_1 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot 0,231 - x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 0,033 + x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 0,063 + x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot 0,768. \quad (4)$$

Залежність ТКЛР від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідного скла представлено на рис. 2. При переміщенні по тетраедру від вершини (базове скло) до основи (Al_2O_3 – TiO_2 – ZnO) з шагом 2,25 мол. % дослідних оксидів в перерізах отримано наступні границі зміни ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7}$, град⁻¹:

- базове скло – 115;
- переріз 1 – 100;
- переріз 2 – 90–100;
- переріз 3 – 70–100;
- основа – 60–100.

Аналіз характеру ізоліній в перерізах тетраедру дозволив встановити, що область складів, які прилягають до ребра тетраедру «базове скло – ZnO » має постійний рівень значень ТКЛР. Склад з найбільшим вмістом ZnO характеризуються незначним зменшенням ТКЛР в порівнянні з базовим склом. Зменшення цього параметру відбувається при збільшенні концентрації Al_2O_3 .

При максимальному вмісті дослідних оксидів (основа тетраедру) проявляється лінійне зменшення ТКЛР до сторони Al_2O_3 – TiO_2 .

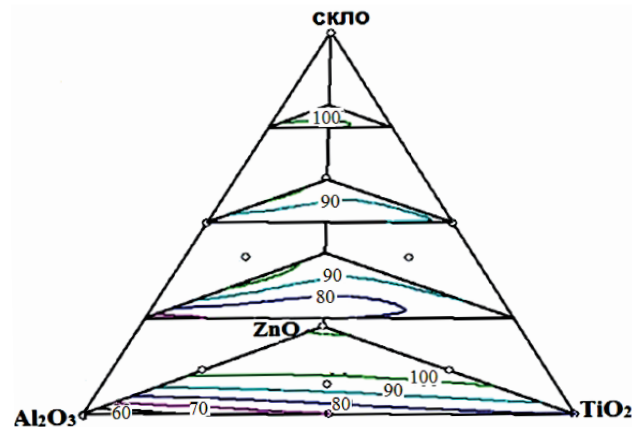


Рис. 2. Залежність ТКЛР від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідної емалі

Залежність ТПР від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідної емалі приведена на рис. 3. При поетаповому переміщенні по тетраедру від вершини (базове скло) до основи (Al_2O_3 – TiO_2 – ZnO) спостерігаємо в розрізах наступні границі зміни ТПР, °С:

- базове скло – 540;
- переріз 1 – 550–570;
- переріз 2 – 550–580;
- переріз 3 – 540–570;
- основа – 540–550.

Хід ізоліній на отриманому графіку вказує на підвищення ТПР зі збільшенням вмісту Al_2O_3 . Підвищення оксиду цинку до 10 мол. % не впливає на ТПР вихідного скла. Тобто базове скло та склад з найбільшим вмістом ZnO мають найменше значення ТПР в дослідній області (ТПР = 540 °С).

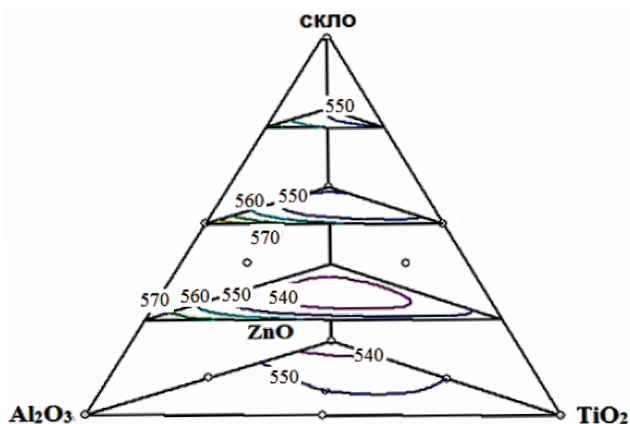


Рис. 3. Залежність ТПР від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідної емалі

При дослідженні залежності водостійкості від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO (рис. 4) виявлено, що при поетапному переміщенні по тетраедру від вершини (базове скло) до основи (Al_2O_3 - TiO_2 - ZnO) спостерігаємо в розрізах наступні границі зміни вилуговування, $\text{см}^3/\text{г}$: базове скло – 2,02; переріз 1 – 1,0–1,5; переріз 2 – 0,5–1,5; переріз 3 – 0,25–1,25; основа – 0,25–1,0.

Як видно сумісне введення оксидів Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO до складу базового скла підвищує водостійкість дослідних склоемалей.

При аналізі поетапних перерізів тетраедра спостерігається аналогічність в геометрії ізолій – зниження водостійкості до вершини трикутника TiO_2 , тож можна зазначити, що титанвмістні склади виявляються менш хімічно стійкі ніж склади з Al_2O_3 та ZnO .

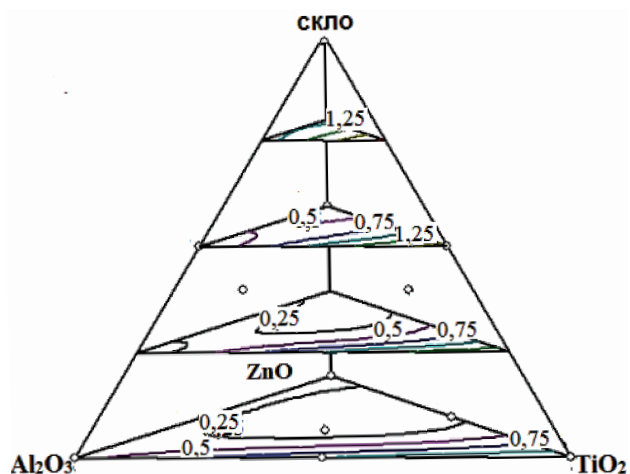


Рис. 4. Залежність вилуговування від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідної емалі

Залежність показника заломлення від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідної емалі представлена на рис. 5. При перерізнюму переміщенні по тетраедру від вершини (базове скло) до основи (Al_2O_3 - TiO_2 - ZnO) спостерігаємо в розрізах наступні границі зміни показника заломлення:

базове скло – 1,536;
переріз 1 – 1,545–1,555;
переріз 2 – 1,55–1,56;
переріз 3 – 1,55–1,56;
основа – 1,54–1,56.

Як видно з приведених даних ведення Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO до складу дослідної емалі підвищує показник заломлення. Перше підвищення вмісту дослідних оксидів в базовому склі помітно вплинуло на збільшення значення показника заломлення скла (рис. 5, переріз 1). Наступне збільшення цих оксидів практично не впливає на значення даного показника. При аналізі характеру ізолій в основі тетраедру (трикутник Al_2O_3 - TiO_2 - ZnO) було відмічено, що показник заломлення знижується до вершини тетраедру Al_2O_3 та підвищується до вершин з максимальним вмістом TiO_2 та ZnO .

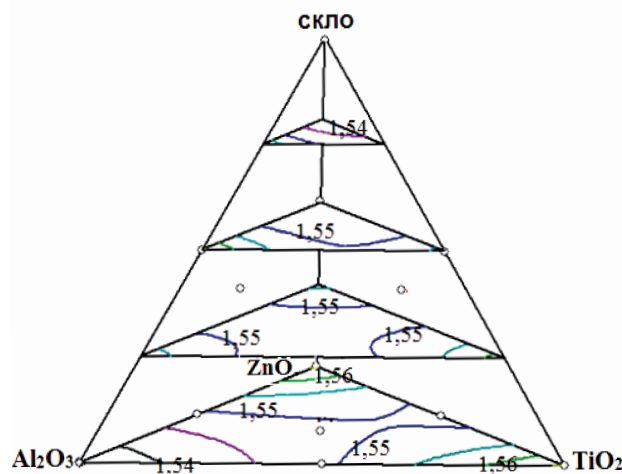


Рис. 5. Залежність показника заломлення від вмісту Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO в складі вихідної емалі

Відомо [3], що показник заломлення кристалу та свинцевих емалей в залежності від вмісту оксиду свинцю знаходиться в межах від 1,54 до 2,0. Тоді як для безсвинцевих емалей цей показник лежить в діапазоні 1,5–1,53. Значення показника заломлення для розроблених складів скла знаходиться в межах від 1,536 до 1,566.

Отримані емалеві покриття на мідних зразках характеризувались блиском 23–60%. Введення Al_2O_3 в склади дослідних емалей в кількості 10 мол. % (склад 2Н) призводить до найбільшого зниження блиску ($\text{КДзВ} = 29\%$), що пояснюється підвищенням тупоплавокості емалей та збільшенням ТПР. Тож емалі зі збільшеним вмістом Al_2O_3 потребують підвищення температури випалу, що є небажаним при нанесенні їх на кольорові метали.

При аналізі отриманих залежностей (рис. 2–5) було виділено область складів з бажаними властивостями – максимальний ТКЛР, мінімальна ТПР, мінімальне вилуговування. Вона розміщується в основі дослідного тетраедру (рис. 6). Поле перетину даних областей – є зоною, в якій знаходяться раціональні склади.

Область перспективних складів емалей для нанесення на золото, срібло та мідь має наступні обмеження вмісту дослідних оксидів, мол. %: Al_2O_3 – 1,0–3,0; TiO_2 – 1,0–5,0 та ZnO – 5,0–10,0.

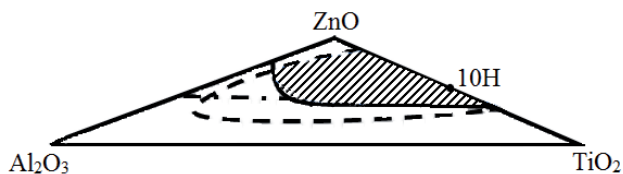


Рис. 6. Область раціональних складів: — область найнижчої ТПР; - · - · - область найбільшого ТКЛР; - - - область найменшого вилугування; /// — поле перетину областей

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

За зовнішнім виглядом, блиском та температурою випалу кращими складами емалей виявились склооснови 10Н та 15Н. Однак склад 15Н не відповідає вимогам по ТКЛР для нанесення на кольорові метали. Склад 10Н лежить в області оптимальних складів з бажаними властивостями (рис. 6) і має максимальний ТКЛР, мінімальну ТПР, мінімальне вилугування.

В табл. 3 приведені узагальнені результати впливу дослідних оксидів Al_2O_3 , TiO_2 та ZnO на властивості вихідного скла. Висновки зроблені на основі математичних моделей (1)–(4) та графічних зображень залежностей (рис. 2–5).

Таблиця 3

Вплив Al_2O_3 - TiO_2 - ZnO на властивості базового скла

Властивість	Al_2O_3	TiO_2	ZnO
ТКЛР, град ⁻¹	-	-	0
ТПР, °С	+	+	0
W , см ³ /г	+	+	+
n_D	+	+	+

Примітки: «+» — підвищення властивості; «-» — зниження властивості; «0» — не впливає за властивість

Згідно [14] координаційний стан алюмінію і бору розраховується за співвідношенням $\psi_b = Me_2O - Al_2O_3/B_2O_3$. Всі дослідні емалі мають $\psi_b > 1$ (табл. 1). Тому можна припустити, що в більшості складах весь Al_2O_3 та B_2O_3 знаходяться у вигляді тетраєдрів AlO_4 та BO_4 . В той же час в емалях 2Н, 14Н та 15Н розрахунковий показник координаційного стану знаходить в межах $1 > \psi_b > 1/3$. Це вказує на присутність частини бору в структурі скла в потрійній координації. Такі структурні особливості вплинули на характер змін властивостей емалей при введенні до складу Al_2O_3 . Отримані експериментальні результати підтверджують припущення щодо структурного стану алюмінію та бору в склі. А саме — при збільшенні Al_2O_3 відбувається підвищення ступеня зв'язності структурної сітки скла за рахунок утворення групвань $[(AlO_4)Na^+]^{4-}$, які вбудовуються в кремнекисневий каркас. Це призводить до підвищення водостійкості, ТПР та зменшення ТКЛР, що підтверджується графіками (рис. 2, 3).

Оксид титану підвищує водостійкість та показник заломлення, але зменшує ТКЛР. Ведення TiO_2 в кількості до 10 мол. % до складу вихідної емалі не впливає на її прозорість.

Збільшення вмісту ZnO в базовому склі до 10 мол. % призводить до підвищення водостійкості та показника заломлення. Введення оксиду цинку не змінює ТКЛР та ТПР вихідного скла. Тож введення ZnO в склади

ювелірних емалей чинить позитивний вплив на технологічні та декоративні властивості.

Всі отримані емалеві покриття на основі дослідних складів скла прозорі та безбарвні. Тоді як для художнього емалювання, окрім прозорої емалі, необхідна широка палітра кольорових склопокриттів. Тому плануються дослідження у напрямку розробки білих та забарвлених, прозорих та заглушених емалей на базі отриманого безсвинцевого скла 10Н.

Однак відсутність в Україні виробників ювелірних емалей ускладнює процес впровадження розроблених складів.

8. Висновки

1. Дослідні компоненти Al_2O_3 , TiO_2 та ZnO підвищують водостійкість та показник заломлення дослідного скла. Однак збільшення вмісту Al_2O_3 до 10 мол. % знижує ТКЛР та блиск покриттів, що є небажаним при розробці ювелірних емалей.

2. При співвідношенні $Al_2O_3:TiO_2:ZnO$, як 1:6:6 отримано скло 10Н, яке відноситься до 2-го гідролітичного класу. В порівнянні з базовим склом 1Н водостійкість підвищується з 2,02 до 0,2 см³/г, тобто в 10 разів.

3. На мідних зразках товщиною 1 мм (мідь марки М1) отримано прозорий, бездефектний, гладкий, рівномірний емалевий шар з раціональною температурою випалу 800 °С та тривалістю випалу 3 хв.

Література

- Compagnoni, M. A. ENAMEL and DESIGN The Potential of enameled materials in design applications [Electronic resource] / M. A. Compagnoni, S. Rossi // 22rd International Enamellers Congress. — Cologne, 2012. — Available at: \www/URL: http://www.iei-world.org/downloads/22nd/21CompagnoniEnglish.pdf
- Tsareva, E. V. Decorative enamels on precious metals [Text] / E. V. Tsareva, Y. A. Spiridonov // Glass and Ceramics. — 2012. — Vol. 68, № 9–10. — P. 308–309. doi:10.1007/s10717-012-9377-5
- Брагина, Л. Л. Технология эмалей и защитных покрытий [Текст] / Л. Л. Брагина, А. П. Зубехин, Я. И. Белый, В. А. Гузий. — Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРІТУ (НПИ), 2003. — 484 с.
- Рижова, О. П. Розробка декоративних емалей для виробів із золота, срібла та міді [Текст] / О. П. Рижова, О. Б. Гуржій // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2016 — № 2/4(28). — С. 55–59. doi:10.15587/2312-8372.2016.63685
- Петцольд, А. Эмаль и эмалирование [Текст]: справочник / А. Петцольд, Г. Пешманн. — М.: Металлургия, 1990. — 574 с.
- Бреполь, Э. Теория и практика ювелирного дела [Текст] / Э. Бреполь. — Л.: Машиностроение, 1982. — 384 с.
- Артамонова, М. В. Химическая технология стекла и ситаллов [Текст] / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.
- Кухаренко, С. А. Влияние диоксида титана на структуру силикатных многокомпонентных стекол [Текст] / С. А. Кухаренко, А. Е. Шило, П. П. Иценко, А. Н. Куцай // Сверхтвердые материалы. — 2010. — № 6. — С. 41–54.
- Rodtsevich, S. P. Jewelry enamels with a decreased content of lead oxide [Text] / S. P. Rodtsevich, S. Yu. Eliseev, G. F. Lukashевич // Glass and ceramics. — 2001 — Vol. 58, № 7/8. — P. 290–291. doi:10.1023/a:1012847009417
- Спиридонов, Ю. А. Эмали по благородным металлам [Текст] / Ю. А. Спиридонов, Е. В. Царева, Е. Будько // Успехи в химии и химической технологии. — 2010. — № 6(111). — С. 47–50.
- Zubekhin, A. P. Lead-free boron-aluminosilicate enamels for ornamental copper articles [Text] / A. P. Zubekhin, E. A. Yatsenko, E. B. Klimenko // Glass and ceramics. — 2001. — Vol. 58, № 3/4. — P. 142–143.

12. Яценко, Е. А. Художественные эмали для меди [Текст] / Е. А. Яценко, А. М. Кондюрин, В. П. Ратькова, Н. М. Ткаченко // Стекло и керамика. — 1997. — № 3. — С. 25–27.
13. Charles, W. E. Enamelling on copper and precious metals [Electronic resource] / W. E. Charles // The Vitreous Enameller. — 1999. — Vol. 50, № 4. — Available at: \www/URL: http://www.iom3.org/vitreous-enamellers-society/vitreous-enameller-search-back-issues
14. Аппен, А. А. Химия стекла [Текст] / А. А. Аппен. — Л.: Химия, 1974. — 352 с.
15. Павлушкин, Н. М. Практикум по технологии стекла и ситаллов [Текст] / Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская. — М.: Издательство литературы по строительству, 1970. — 248 с.
16. Блескомер фотометрический ФБ-2. Техническое описание и инструкция по эксплуатации [Текст]. — М.: ВНИИ полиграфия, 1984. — 24 с.
17. Кафаров, В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии [Текст] / В. В. Кафаров, С. Л. Ахназаров. — М.: Высшая школа, 1985. — 327 с.

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ БЕССВИНЦОВОЙ ЮВЕЛИРНОЙ ЭМАЛИ

Приведены результаты разработки водостойкой эмали для золота, серебра и меди. Исследования проводились в направлении повышения устойчивости бессвинцовой стеклоосновы

к действию воды. Установлено влияние Al_2O_3 , TiO_2 и ZnO на основные свойства стекла. В результате проведенных исследований водостойкость исходного стекла увеличена в 10 раз.

Ключевые слова: ювелирная эмаль, бессвинцовая эмаль, водостойкость, показатель преломления стекла, золото, серебро, медь.

Рижова Ольга Петрівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна.
Гуржій Ольга Борисівна, аспірант, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна, e-mail: gurjy.o@yandex.ua.

Рыжова Ольга Петровна, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии керамики и стекла, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина.

Гуржий Ольга Борисовна, аспирант, кафедра химической технологии керамики и стекла, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина.

Ryzhova Olga, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine.

Gurzhii Olga, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine, e-mail: gurjy.o@yandex.ua

UDC 667.633.2

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.76515

Гузій С. Г.,
 Джафар Хамеді
 Абдула Аль Мусаї

ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕОЦЕМЕНТНИХ ПОКРИТТІВ БАР'ЄРНОГО ТИПУ

Наведено результати адгезійних випробувань геоцементного покриття бар'єрного типу, нанесеного на метал полімерну плівку хелатного типу, що утворилась в результаті проходження окислювально-відновних реакцій складових перетворювача іржі «Contrust» і продуктами корозії металу. Незважаючи на діаметрально протилежний рН двох основ, не відзначено слідів відторгнення покриття від плівки, відставання і здуття, луцення та інших дефектів.

Ключові слова: адгезія, атмосферна корозія, геоцементне покриття, металева підкладка, перетворювач іржі, система захисних покриттів.

1. Introduction

According to statistics, atmospheric corrosion affects all metal structures, operated in the open air (about 50 % of the total available all metal structures): pipelines and containers of elevated location, the metal parts of buildings, towers, bridges, port facilities, etc. [1].

During operation the surface of the metal structures are inevitably exposed to moisture, UV radiation, temperature changes, various types of pollution, which is the root cause of the emergence and development of metal corrosion, which destroys from 10 to 12 % of the world's manufactured metal structures.

To protect against atmospheric corrosion are mainly used coatings with a lifetime of 5–10 years or more. The properties of coatings are largely determined by the properties of the film-forming substances, so considerable interest have the complex comparative study of various film-forming substances with the use of modern methods of assessment

of their adaptability and resistance to corrosive factors of atmospheric conditions for developing coating systems with high protective and decorative properties.

For effectively function of corrosion protection, it must satisfy a number of requirements:

- Low moisture and oxygen permeability.
- Good mechanical properties.
- High and stable during the time the coating adhesion to steel.
- Resistance to cathode delamination.
- Good dielectric properties.
- Coating resistance to thermal aging.

According to [2–4] to the main modern anti-corrosion systems include:

1. Highly filled bicomponent system with reduced solvent content (35 %). The main advantages of highly filled systems compared to conventional — is the best corrosion resistance at comparable layer thicknesses, less material consumption and the possibility of applying a thicker