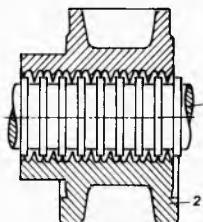
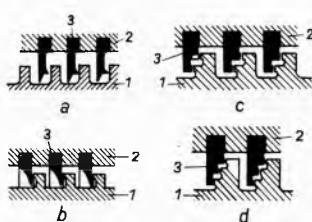


Još je savršeniji način bezdodirnog brtvenja s pomoću utora i izdanaka na rotirajućem i na mirujućem dijelu spoja, koji zadiru jedni u druge, ali tako, da se medusobno ne dotiču, stvarajući neku vrstu labirinta. *Labirintne brtvenice* (koje se uglavnom primjenjuju kod brtvenja između obojača i vratila parnih i plinskih turbina, kao i kod njihovih razdjelnih stijena), sastoje se od niza grebena na vratilu i na obočju, koji ulaze jedni među druge, čineći kod toga uzastopna proširenja i suženja, kako to prikazuje sl. 419. Ovdje su grebeni na vratilu izrađeni od punog materijala (ili se na vratilo navuće vitka s urezanim grebenima). Normalne labirintne brtvenice izrađuju se od mjeđi ili od bronce, a za visoke temperature od nikal-čelika ili krom-nikalnog čelika. Postoji mnogo oblika labirintnih brtvenica, koje mogu imati radikalne, aksijalne ili radikalne i aksijalne prigušene raspore (sl. 420). Širina raspore iznosi obično  $0,3 \cdots 0,5$  mm, a može se i regulirati.



Sl. 419. Labirintna brtvenica na vratilu parne turbine. 1 Vratilo i greben izrađeni u jednom komadu, 2 dio obočja turbine s labirintima

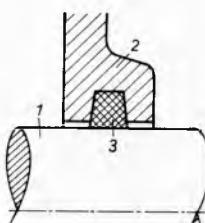


Sl. 420. Nekoliko primjera labirintnih brtvenica: a, b s aksijalnim raspormama, c, d s kombiniranim aksijalno-radikalnim raspormama; 1 vratilo s grebenima, 2 mirujući dio, 3 posebno ugrađeni labirinti

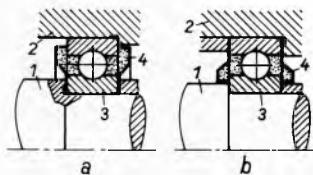
Labirintno brtvenje zasniva se na principu prigušivanja medija koji prolazi kroz labirinte, mijenjanjem u njima smjera kretanja, tlaka i brzine uslijed promjene presjeka raspora među njima. Brzina prolazećeg medija što nastaje u svakom suženju raspora, poništava se zbog naglog proširenja presjeka i skretanja i zbog stvaranja turbulentnosti. Kako su otpori kod turbulentnog strujanja skoro dva puta veći nego otpori kod laminarnog strujanja, to su labirintne brtve vrlo pogodne za sprečavanje prolaza plinova i parā uz minimalne gubitke. To je i glavni razlog njihove primjene kod turbinas radi zaštitnog djelovanja protiv gubitka tlaka i vakuma.

*Dodirno zaštitno brtvenje* najjednostavnije se može izvesti s pomoću *pustenih prstenova* trapeznog presjeka (sl. 421). Pošto je takav način brtvenja povezan s trenjem, prstenovi se prije ugradnje natapaju vrućim uljem. U natoč tome treba računati s trošenjem materijala i češćom izmjenom prstenova. Tamo gdje se očekuje intenzivnije onečišćenje, ugrađuje se više prstenova odvojeno jedan od drugoga ili u brtvenice jedan do drugoga. Zaštita pustenim prstenovima najviše se upotrebljava pri podmazivanju mašču (npr. kod valjnih ležaja skoro svih oblika). Pri podmazivanju uljem pusteni se prstenovi upotrebljavaju razmjerno rijetko, jer se brzo natapaju mazivom i počinju ga propušтati.

Kombinirano zaštitno brtvenje s pomoću pustenih prstenova i labirinata primjenljivo je u pogonima u kojima dolazi do jakog prašenja. Pri tome se labirinti moraju napuniti mašču.



Sl. 421. Primjer dodirnog zaštitnog brtvenja pustenim prstenom. 1 Osovina, 2 kućište, 3 pusteni prsten trapeznog presjeka



Sl. 422. Jednostavni primjeri zaštitnog brtvenja Nilos-prstenovima. a Vanjsko brtvenje, b unutrašnje brtvenje; 1 vratilo, 2 kućište, 3 kotrljajući ležaj, 4 Nilos-prsten

Za dodirno zaštitno brtvenje uspješno se upotrebljavaju i tzv. *Nilos-prstenovi*. Jednostavni primjeri njihove upotrebe za vanjsko i unutrašnje brtvenje prikazani su na sl. 422.

Kako je već navedeno, za dodirno zaštitno brtvenje upotrebljavaju se danas i *manžete*. Taj je način zaštitnog brtvenja najkvalitetniji, pogotovo pri

podmazivanju uljem. Oblici manžeta koji se upotrebljavaju za zaštitno brtvenje vrlo su brojni. Većinom su to manžete s oprugom. Najčešće se izrađuju s metalnim kućištim ili s dijelovima za ukrućenje. Prednosti manžeta s oprugom su u tome što se jednostavno ugrađuju, zauzimaju malo mesta i uzrokuju malo trenje.

E. Oberšmit

LIT.: Машиностроение, энциклопедический справочник, Москва 1948. — S. Gross (prevod D. Taubkin), Proračunavanje i oblikovanje opruga, Zagreb 1951. — F. Findeisen, Neuzeitliche Maschinenelemente, Zürich 1950/53. — E. F. Göbel, Berechnung und Gestaltung von Gummifebern, Berlin 1955. — L. Jetmar, Ozubena kola čelnici Praha 1956. — W. Tochtermann, Maschinenelemente, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. — B. H. Kudrasczev, Жубчатые передачи, Москва, Ленинград 1957. — W. Lindner, Zahnräder, Berlin 1957. — W. Pampel, Kupplungen, Berlin 1958. — C. B. Серенсен и др., Вали и оси, Москва 1959. — A. Neumann, Schweisstechnisches Handbuch für Konstrukteure, Berlin 1960. — G. Niemann, Maschinenelemente, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960. — Lueger Lexikon der Technik, Band 1, Stuttgart 1960. — B. Добролюбский и др., Детали машин, Москва 1961. — M. F. Spotts, Design of Machine Elements, Englewood Cliffs, N. J. 1961. — D. W. Dudley, Gear Handbook, New York 1962. — A. Bolek i dr., Časti stroja, Praha 1963. — K. H. Decker, Verbindungsgelemente, Gestaltung und Berechnung, München 1963. — E. Kickbusch, Föttinger-Kupplungen und Föttinger-Getriebe, Berlin 1963. — W. Kramme, Klingenberg-Spiralkegelräder, Berlin 1963. — J. E. Shigley, Mechanical Engineering Design, New York 1963. — Справочник машиностроителя, Москва 1963. — V. L. Doughty, A. Vallance, Design of Machine Members, New York 1964. — B. С. Поляков, И. Д. Барбаш, Муфты, Москва, Ленинград 1964. — K. Zirkle, Zahnräder, Leipzig 1964. — A. Frischherz, R. Domayer, Maschinenelemente, München 1965. — G. Köhler, H. Rögnitz, Maschinenelemente, Stuttgart 1965. — G. Scheuermann, Verbindungsgelemente, Leipzig 1966. — R. Bauer, G. Schneider, H. Kaltfren, Achsen, Wellen, Lager, Kupplungen, Leipzig 1967. — F. Schnidt, Berechnung und Gestaltung von Wellen, Berlin 1967. — Das Fachwissen des Ingenieurs, Leipzig 1967. — P. H. Black, O. E. Adams, Machine Design, New York 1968. — K. H. Decker, K. Kabus, Maschinenelemente-Aufgaben, München 1970. — Г. М. Ильинич и др., Курсовое проектирование деталей машин, Москва 1970. — St. Fronius, Maschinenelemente, Berlin 1971. — D. Vitas, M. Trbojević, Mašinski elementi, Beograd 1971. — K. H. Decker, Maschinenelemente, Gestaltung und Berechnung, München 1973. — H. Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

E. Oberšmit D. Taubkin

**EMAJLIRANJE**, tehnički proces pokrivanja metalnih površina emajlom, staklastom prevlakom, da bi se zaštitile od korozije i/ili da bi im se poljepšao izgled. Proces se sastoji u tome da se na pogodno pripremljenu metalnu površinu nanese (po pravilu s dodacima) sloj mljevenog stakla (frite) i ovaj onda pečenjem fiksira. Glavne su primjene emajliranja u proizvodnji sanitarnih uređaja (kada za kupanje, izljevā, umivaonikā i sl.), kućanskih aparata, strojeva i naprava (hladnjakā, peći, kuhalā, štednjakā, boilerā i spremnikā za toplu vodu, strojeva za pranje rublja i suda, itd.), bolničkog, kućanskog i kuhinjskog suda (lonaca, šarpa, tava), natpisnih ploča, industrijskih aparata (kotlova, spremnikā, cijevnih vodova, naročito u kemijskoj i prehrabrenoj industriji), termički napregnutih dijelova strojeva (mlaznicā mlaznih motora, ispuhā i sl.).

#### EMAJL

Emajlom se naziva taljenjem dobivena anorganska staklasta čvrsta tvar koja se pečenjem fiksira na metalnu površinu da je zaštititi od kemijskih utjecaja i/ili da joj poljepša izgled.

Staklo, a prema tome i emajl, amorfna je i izotropna čvrst materijal dobiven hladnjem tekuće taline na takav način da ne nastaje kristalizacija, nego kontinuiran prijelaz od tekućeg stanja (preko plastičnog) u čvrsto stanje. Danas je o strukturi stakla, i poređ intenzivnih istraživanja, malo sa sigurnošću poznato. Prema teoriji W. H. Zachariasena (1932), koju je 1933 N. Warren podupro rendgenografskim ispitivanjima, atomi u staklu tvore, poput atomâ u kristalima, usvislu prostornu mrežu, koja se od prostorne mreže kristala razlikuje time što je nepravilna. To znači da je bliski poredak (koordinacijski brojevi atoma) u staklu i u pripadnom kristalu približno jednak, ali je različit udaleki poredak. (V. Čvrsto stanje, TE 3, str. 128.)

Zachariasen je, na osnovi svoje teorije, okside od kojih se može smatrati da je staklo sastavljeno, podijelio na one koji mogu sami tvoriti mrežu (\*staklotvorne ili \*mrežotvorne\*), npr.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; one koji se u gotovu, uglavnom kovalentnim vezama obrazovanu mrežu mogu (po pravilu ionski) ugraditi i time staklu mijenjati svojstva (\*modifikatori\*), npr.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ; i one koji se, iako sami ne mogu tvoriti mrežu, mogu u mreži kovalentno vezati (i tako djelomično zamijeniti staklotvorne elemente), a mogu se i ionski vezati kao modifikatori (te je nazvao \*intermediarnim\*), npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{PbO}$ . Za praktične svrhe korisnija je podjela oksida u staklotvorne (najčešće  $\text{SiO}_2$ , za specijalne svrhe  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), taljiva (koja snizuju temperaturu taljenja, npr.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) i stabilizatore (koji poboljšavaju kemijsku otpornost i/ili sprecavaju kristalizaciju, npr.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Više o tome v. Staklo.

Emajli su gotovo svi alkalijsko-borosilikatna stakla, kojima su radi postizanja određenih karakteristika prevlake dodati drugi spojevi. Bijeli emajli, koji tvore većinu tehničkih emajala, predstavljaju mutna (opalna) stakla, tj. oni sadrže sitne kristale, mjeđuhrice zraka ili skrunute kapljice, kojima je indeks loma svjetla različit od indeksa loma osnovne staklene mase. Donedavna se zamudčivanje emajla postizalo najčešće čvrstim tvarima dodatim

pri mjevenju frite, npr.  $\text{SnO}_2$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , a danas »prethodno zamućivanje« uzrokuju netoplivi fluorovi spojevi u friti, a konačno zamućivanje  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  koji su u friti otopljeni, a pri pečenju emajla se izlučuju (rekristaliziraju).

Od samostalno oblikovanog stakla emajl se može razlikovati po tome što — zbog različitog načina proizvodnje — u emaju većinom nije postignuto ravnotežno stanje između sastojaka. Stoga se i emajl irski jednadžbe, s pomoći kojih se iz sastava stakla izračunavaju različite fizičke karakteristike, smiju samo s rezervom primijeniti na emajl.

**Fizička svojstva emajla.** Podaci o fizičkim svojstvima emajla (i, radi uspoređenja, čelika) navedeni su u tabl. 1.

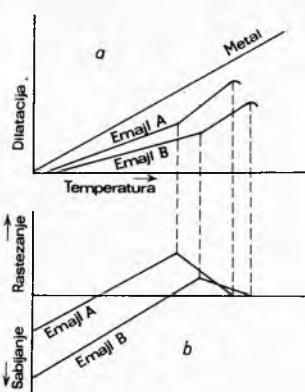
**Toplinska svojstva emajla.** Kao amorfni čvrsti materijal, emajl (staklo) nema oštro određenu temperaturu taljenja, nego pri povišenju temperature prolazi kroz ista stanja kao pri postanku iz tekućeg stanja ohladivanjem (v. gore), samo obrnutim redom: postepeno omekšava, postaje plastičan, pa gustotekuć i na kraju žitkotekuć. Interval temperature unutar kojeg staklo iz stanja pothlađene tekućine prelazi u čvrsto amorfno stanje (odn. unutar kojeg mu viskozitet naglo opada od  $10^{13}$  P do praktički beskončanog) zove se interval transformacije. Taj je interval za obične emajle naveden u tablici 1; specijalni emajli podnose bez mešanja više temperature, npr. emajli na bazi cirkon-oksida za volframske mlaznice mlaznih motora i temperature do  $1300^\circ\text{C}$ .

Temperature mešanja emajla to su više što je sadržaj  $\text{SiO}_2$  (odn. drugih staklotornih oksida) veći. Kako i tvrdoća emajla na isti način ovisi o sadržaju staklotornih oksida, postoji korelacija između temperature mešanja i tvrdoće emajla, te se »tvrdim« emajlom naziva emajl koji meša na višoj temperaturi, odnosno, za svrhe koje zahtijevaju tvrdnu površinu emajla (npr. za predmete koji se često čiste trljanjem) upotrebljava se emajl više temperature mešanja. Slična korelacija postoji također između temperature mešanja i kemijske otpornosti emajla.

Tablica 1  
FIZIČKA SVOJSTVA EMAJLA I ČELIKA

	Emajl	Čelik
Specifična masa, g/cm <sup>3</sup>	2,2...3,5	7,85
Interval transformacije, °C	400...500	1400
Čvrstoća na vlast, kp/mm <sup>2</sup>	3...6	40
Čvrstoća na tlak, kp/mm <sup>2</sup>	60...100	200
Modul elastičnosti, kp/mm <sup>2</sup>	6000...8000	21 000
Tvrdoća po Mohsu	3...6	
Toplinska vodljivost, kcal/mh°C	0,8...1,0	40
Specifična toplina kcal/kg °C	0,2...0,3	0,13
Specifični otpor, $\Omega \text{mm}^2/\text{m}$	$10 \cdot 20 \cdot 10^{-8}$	0,13
Volumenska toplinska rastezljivost, °C <sup>-1</sup>	$250 \cdot 360 \cdot 10^{-7}$	$350 \cdot 10^{-7}$

Za razliku od metala, kojemu se (volumenski) koeficijent toplinskog rastezanja u cijelom temperaturnom području zanimljivom za emajliranje ne mijenja, emajl ima na nižim temperaturama koeficijent rastezanja manji nego metal, a na višim temperaturama koeficijent rastezanja veći od koeficijenta rastezanja metala, do temperature kad se običajnom metodom određivanja rastezanja opaža, uslijed mešanja emajla, prividno stezanje umjesto rastezanja. Uslijed takve ovisnosti koeficijenta rastezanja o temperaturi, emajlna je prevlaka na metalu pri hlađenju s rastaljenog stanja napregnuta najprije na vlast, a na kraju hlađenja na tlak. Kako je staklu tlačna čvrstoća mnogo veća od vlačne, poželjno je da emajl u toku hlađenja bude što manje napregnut na vlast i da ostane po potpunom ohlajenju dovoljno jako napregnut na tlak, kako bi pri opterećenju na vlast unutrašnje naprezanje što dulje ostalo tlačno. Sl. 1 prikazuje te odnose za dva različita emajla; emajl B bolji je od emajla A, jer je u njemu vlačno naprezanje u toku hlađenja manje, a zaostalo tlačno naprezanje veće.



Sl. 1. Toplinsko rastezanje emajla i čeličnog lima (a) i naprezanje u emajlnoj sloju pri hlađenju nakon pečenja (b)

Otpornost emajla prema *naglim promjenama temperature* jedno je od najvažnijih svojstava koja se traže za određenu primjenu, napose od emajla na kuhijskom posudu. Ta otpornost ovisi o mnogim fizičkim svojstvima emajlne prevlake; najveći utjecaj imaju koeficijent toplinskog rastezanja i debljina sloja emajlne prevlake. (Mjerenje debljine sloja emajla predstavlja stoga jednu od obaveznih kontrola pri emajliranju, s tim više što o debljini sloja ovise i druga svojstva emajlne prevlake, npr. njezina otpornost prema savijanju. Debljina sloja emajla na magnetskim metalima mjeri se redovito magnetskim mjernim instrumentima.) Emajlirano kuhijsko sude treba da izdrži bez pucanja da bude bar tri puta zagrijano na  $200 \dots 240^\circ\text{C}$  i onda naglo ohladeno vodom na  $20^\circ\text{C}$ .

Razvoj jače zamućenih emajla (sa  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ ) omogućio je smanjenje debljine emajlne prevlake i time poboljšanje njezinih mehaničkih svojstava i povećanje njezine otpornosti prema naglim promjenama temperature.

**Električna svojstva emajla.** O električnim svojstvima stakla (a prema tome i emajla) v. također članak *Elektrotehnički materijali* (str. 83).

**Kemijska svojstva emajla** prvenstveno su važna za gotovo sve primjene emajliranih metala. Već prema namjeni emajliranih predmeta, od staklaste prevlake na njima traži se da bude otporna prema različitim kemijskim utjecajima, što se postiže modificiranjem njezina sastava. Tako se od posuda u kojima se priprema ili čuva hrana zahtjeva da budu otporne prema vodi i razrijetenim organskim kiselinama na povišenoj temperaturi, ali i da budu što otpornije prema alkalijskim otopinama u kojima se peru i čiste; od prevlake kupaoničkih kada, umivaonikâ, strojeva za pranje rublja i sl. traži se u prvoj redu što veća otpornost prema alkalinim otopinama sode, sapuna, detergenata itd.; od reakcijskih posuda u kemijskoj industriji zahtjeva se da odjeljivaju u vrućim mineralnim kiselinama, itd.

Površina stakla, a prema tome i emajla, općenito je mnogo otpornija prema kiselinama nego prema lužinama, zbog toga što kiseline ispočetka izlužuju topljive sastojke stakla i ostavljaju neotpljenu koloidnu kremenu kiselinu, koja štiti površinu od daljeg nagrizanja, dok alkalijske otopine i kremenu kiselinu. Što je u običnom silikatnom staklu sadržaj  $\text{SiO}_2$  veći, a sadržaj alkalija ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) i zemnih alkalija ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) manji, to je njegova otpornost prema kiselinama veća;  $\text{B}_2\text{O}_3$  u manjem postotku povisuje, a u većem snižuje kiselost stakla.  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$ , koji se često dodaju emajlnoj masi da bi emajl postao neproziran, ukoliko se otapaju u staklu, djeluju na kemijsku otpornost kao  $\text{SiO}_2$ . Emajli alkalnog karaktera koji sadrže  $\text{MgO}$  i  $\text{ZrO}_2$  idu medju emajle najotpornije prema lužinama.

Kemijska se otpornost emajla može povisiti sporim hlađenjem emajliranog predmeta, jer se onda lakše uspostavlja stabilno, ravnotežno stanje. Naglo hlađenje emajla nalazi se u metastabilnom, vrlo reaktivnom stanju.

Emajli se prema kemijskoj otpornosti običavaju u Evropi dijeliti na tri grupe: emajle otporne prema razrijetenim organskim kiselinama, kiselostalne emajle i visokokiselostalne emajle. U prvu grupu ide emajl na normalnom kuhijskom posudu za pripremu i spremanje hrane; takvo posude dolazi često u doticaj s organskim kiselinama kao što su octena, vinska, limunska, mliječna i oksalna. U drugu grupu idu naročito emajli za sanitarni uređaji, koji su često izloženi djelovanju mineralnih soli i/ili mokraćne kiseline. U treću grupu idu različiti specijalni emajli za kemijsku aparatu, koji su otporni prema koncentriranim mineralnim kiselinama na povišenim temperaturama, neki i prema alkalijskim lužinama svih koncentracija na običnoj temperaturi. Svi su emajli neotporni prema koncentriranim alkalijskim lužinama na povišenim temperaturama, prema fluorovodičnoj kiselinii i prema fosforo-fosforu kiselinii iznad  $100^\circ\text{C}$ .

**Sirovine za proizvodnju emajlne mase** koje se najčešće upotrebljavaju navedene su u nastavku razvrstane prema spojevima koje unose u staklo i prema ulozi tih spojeva u sastavu emajla i procesu emajliranja.

$\text{SiO}_2$ , kao glavni staklotorni oksid, unosi se u staklo u obliku kvarca, čistog kremenog pijeska ili kremenog brašna i u obliku glinenca (feldšpata: ortoklasa  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  i albita  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ). Količina glinenca u smjesi sirovina ograničena je količinom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koja se njime istovremeno unosi. Glinenac unosi u smjesu također  $\text{K}_2\text{O}$  ili  $\text{Na}_2\text{O}$ , koji djeluju kao taljiva,

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , koji je u staklu pretežno mrežotvorni oksid, unosi se po pravilu u alumosilikatima (glinencu, pegmatitu, kaolinu, glini), rjede u obliku kriolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) ili natrijum-aluminata.

$\text{B}_2\text{O}_3$  unosi se najčešće kao boraks, danas obično bezvodni (natrijum-tetraborat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; v. *Bor*, TE 2, str. 115, 116) ili kao borna kiselina  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  ima (naročito u temeljnog emajlu) zadaću da otapa metalne okside i poboljšava kvašenje metalne površine rastaljenim emajlom.

$\text{Na}_2\text{O}$ , kao glavno taljivo, unosi se u obliku bezvodne sode  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i natrijumske salitre  $\text{NaNO}_3$ , koja pored toga djeluje kao oksidans, također boraksom i natrijumskim solima koje se dodaju kao stabilizatori, zamućivači itd.  $\text{K}_2\text{O}$  se unosi s glinenjem, potašom  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i kalijumskom salitrom  $\text{KNO}_3$ .  $\text{LiO}$  dodat u malim količinama emajlu snizuje mu temperaturu taljenja i poboljšava kvašenje metalne površine. Stoga se unosi kao  $\text{LiCO}_3$ , u moderne titanske emajle za jednoslojno emajliranje.

$\text{BaO}$  je jedini zemnoalkalni oksid koji se kao takav u većim količinama (u obliku karbonata  $\text{BaCO}_3$ ) unosi u emajle, napose u mekane (lako taljive), tzv. majolika-emajle. Kalcijum se unosi u fritu fluoritom  $\text{CaF}_2$ , koji se dodaje za prethodno zamućivanje emajla, a djeluje i kao taljivo; nekim se emajnim masama dodaje nešto kalcita (vapnenca)  $\text{CaCO}_3$ . Spojevi magnezijuma dodaju se često mlinovima za mljevenje frite.

$\text{TiO}_2$  u novije je vrijeme — pošto su naučili utjecati na ravnotežu topljivosti u talini tako da se u njoj pri pečenju emajla izlučuju kristali  $\text{TiO}_2$  (anatas i rutil) — postao glavni zamućivač emajla.

Poželjno je da izlučeni kristali budu u što većem omjeru anatas, a ne rutil, jer anatas daje emajlu ljepšu plavkastobijelu boju. Razlog je tome što kristali anatas reflektiraju više plavog svjetla, što imaju optimalnu veličinu za intenzivno zamućivanje i što su znatno manji od kristala rutila osjetljivi prema onečišćenju tragovima oksida metala (osobito kroma) koji pomjeraju boju reflektiranog svjetla prema žutom. \*Stabilizacija\* anatas u emajlu postiže se dodatkom nekoliko postotaka  $\text{P}_2\text{O}_5$  (kao  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) friti.

Dodatakom  $\text{TiO}_2$  povisuje se također kiselostalnost i sjaj emajla. Titansko staklo približnog sastava  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$  upotrebljava se, pod imenom V26 ili tisil, kao taljivo u emajlima bez bora ili siromašnima borom. U količinama ispod 10%,  $\text{TiO}_2$  smanjuje viskozitet staklene taline.

$\text{ZrO}_2$  danas je, poput  $\text{TiO}_2$ , važan zamućivač emajla, ali ne poboljšava kao  $\text{TiO}_2$  taljivost. Dodaje se friti kao takav ili kao cirkon  $\text{ZrSiO}_4$  (v. *Cirkonijum*, TE 2, str. 672, 673).

$\text{PbO}$  u velikoj mjeri smanjuje viskozitet rastaljenog emajla, pa se stoga nalazi u različitim ukrasnim emajlima. Dodaje se talini kao gleda  $\text{PbO}$  ili kao minijum  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Zbog otrovnosti tih spojeva u mnogim se zemljama olovni emajli praktički više ne proizvode.

$\text{ZnO}$  sastojak je jednog tipa emajla zamućenih titan-dioksidom i nekih puder-emajla za gvožde.

Oksidans dodaju se temelnjom emajlu za čelik da bi se u toku pečenja emajla ubrzao postanak sloja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , koji ima važnu ulogu u prianjanju emajlne prevlake. Osim salitre, koja je već spomenuta, kao oksidans služi i  $\text{MnO}_2$ , kojim se unosi  $\text{MnO}$  u neke temeljne i majolika-emajle.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  kao zamućivači dodaju se masi kao takvi ili kao natrijum antimonat  $\text{NaSbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (zapravo  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , v. *Antimonovi spojevi*, TE 1, str. 312).

Fluoridi kao sredstva za zamućivanje emajla unose se u nj — osim sa fluoritom  $\text{CaF}_2$  i kriolitom  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , spomenutima ranije — također u obliku natrijum-silikofluorida, kalijum-silikofluorida, natrijum-fluorida i aluminijum-fluorida (v. *Fluor*). Fluoridi djeluju kao razmjerno slabi zamućivači, te se nazivaju »predzamućivači«; oni izazivaju zamućivanje frite (također izlučivanjem mjehurića plina), za razliku od zamućivača koji se dodaju friti pri mljevenju (npr.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ) i zamućivača koji nastaju rekristalizacijom ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).

Oksidi kobalta i nikla,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  i  $\text{NiO}$ , imaju svojstvo da podesuju prianjanje emajla na metalnu podlogu (kobalt-oksid u znatno većoj mjeri nego nikal-oksid). Kobalt-oksid se unosi u emajl kao čisti  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , nikal-oksid kao  $\text{NiO}$  ili  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

Kao boje za emajle upotrebljavaju se najviše: spineli sa oksidima Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cr, te sulfid željeza za crni emajl; smalta (kobaltno staklo) za modri;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  za zeleni;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i

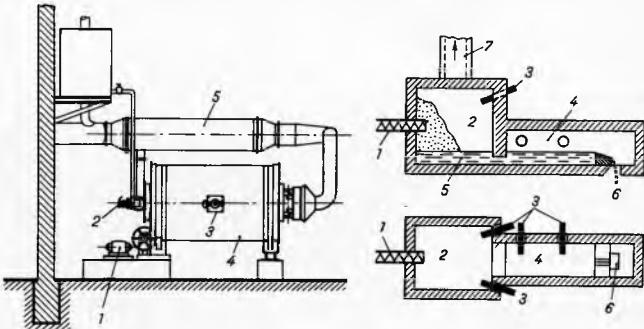
spineli sa Fe, Cr, Zn za smeđi;  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$  za ljubičasti;  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  i kromni pigmenti za crveni.

Osim navedenih najčešće upotrebljavanih sirovina upotrebljavaju se (rjede) i druge, npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (kao staklotvorni oksid i zamućivač,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  i kalcijum-fosfat (zamućivači), sumpor i sulfidi (za poboljšanje kvašenja metala rastaljenim emajlima bez  $\text{B}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SrO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  (taljiva).

Važna je sirovinu za proizvodnju emajla plastična glina, koja se dodaje friti kad se ona mokro melje, da bi se dobila stabilna suspenzija.

**Proizvodnja frite.** Radi proizvodnje određene frite, sirovine se prema recepturi točno odvaja i unose u miješalice u kojima se pomiješaju i homogeniziraju. Ta se smjesa rastali bilo diskontinuirano, obično u rotacionim pećima (sl. 2), bilo kontinuirano u kadnim pećima (sl. 3). Iz kontinuiranih peći dobiva se po pravilu jednoličniji proizvod uz manji ručni rad i manju ovisnost o načinu posluživanja. Peći se griju plinom ili loživim uljem, u novije vrijeme također električki. Temperatura i trajanje taljenja, koji ovise o sastavu i veličini sarže, strogo se kontroliraju; predugo taljenje i taljenje na previsokoj temperaturi uzrokuju veće gubitke isparavanjem (npr. fluora) i smanjenje sposobnosti zamućivanja emajla. Temperatura taljenja je  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  za temeljne emajle,  $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$  za pokrovne,  $\sim 1200^\circ\text{C}$  za titanske emajle; trajanje taljenja  $1\frac{1}{4}\text{--}2\frac{1}{2}$  h. Pri taljenju u šaržama prati se tok procesa u posljednjoj fazi »sazrijevanja« (kad se sarža pretvorila sva u žitku masu iz koje izlazi malo mjehurića plina), obično promatranjem staklene niti izvučene iz taline. Čim se pokaže da u niti nema nerastvorenih zrnaca, ozn. da ih ima samo u određenoj količini utvrđenoj iskustvom, talina se ispušta iz peći i granulira se naglim hladnjem u vodi ili se propuštanjem medu vodom hladene okretnjive željezne valjke pretvara u ljske ili pločice koje se mrvilicama granuliraju. Tako dobivena frita skladišti se i pakuje.

Emajlirnice po pravilu same ne prave frite koje su im potrebne, nego ih nabavljaju od specijaliziranih tvornica koje ih proizvode.



Sl. 2. Rotaciona bubenjasta peć za taljenje frite, ložena uljem ili plinom. 1 Elektromotor, 2 plamenik, 3 otvor za punjenje i pražnjenje, 4 bubanj, 5 predgrijać zraka  
Sl. 3. Peć za kontinuirano taljenje frite, ložena uljem ili plinom. 1 Dovod sirovinske smjesi, 2 zona taljenja, 3 plamenici, 4 zona dozirjevanja, 5 talina, 6 ispust, 7 dimnjak

**Priprava šlikera i pudera.** Frita se na površinu metala pri emajliranju nanosi bilo u obliku vodene suspenzije, zvane *šliker*, bilo u obliku finog praha, zvanog *puder*. Danas je emajliranje mokrim postupkom (šlikerom) mnogo raširenije nego suhim (puderom). Suhim se postupkom uglavnom samo nanosi pokrovni sloj emajla na predmet (po pravilu od gvožda) koji je bio prethodno po mokrom postupku prevučen temeljnim emajлом.

**Priprava šlikera.** Šliker se pripravlja mokrim mljevenjem frite u kugličnim mlinovima ozidanim oblogom od porculana, steatita, sileksa (kremena) ili taljene glinice, s pomoću kugli od istog materijala. Kuglice moraju biti različitih promjera, od  $3\text{--}4$  do  $7\text{--}8$  cm, a njihova ukupna težina treba da je  $25\text{--}50\%$  veća od težine mlijiva. (Gubici težine kuglica habanjem doknađuju se dodatkom samo najvećih kuglica, jer manje nastaju iz većih uslijed habanja.)

Od šlikera se zahtijeva: 1. da predstavlja homogenu i stabilnu suspenziju, tj. da su čestice frite u vodi jednoliko raspršene i da se ni nakon duljeg vremena (nekoliko dana) ne talože, i 2.

da dobro prijana na metalnu površinu, ali da se s nje i ocjeđuje toliko koliko je potrebno da na metalu zaostane tanak, jednolik sloj. Ta se svojstva postižu time što se šliker priprema s pravilnom količinom vode i što mu se pri mljevenju dodaje plastična gлина u količini koja ovisi o kemijskom sastavu frite i o njezinoj namjeni. Osim vode (35...50%) i gline (4...12%), šlikeru se pri mljevenju dodaju i druge supstančije radi postizanja određenih svojstava: šlikeru za temeljni emajl dodaje se fino mljevenog kvarca i glinenca u različitim omjerima radi regulacije temperaturnog intervala pečenja (4...30%, ponekad i više); radi povećanja konsistencije šlikera dodaju mu se elektroliti, poglavito soda i boraks šlikeru za temeljni emajl, a šlikeru za pokrovni emajl magnezijum-karbo-leaf i -klorid, amonijum- i kalijum-klorid, natrijum-aluminat i niz drugih soli. Šlikeru za temeljni emajl dodaju se reduktivna sredstva, najčešće natrijum-nitrit, da bi se spriječilo rđanje željeza u toku sušenja emajlne mase prije pečenja, tj. postanak sloja oksida  $Fe_2O_3$ , koji se u rastaljenom emajlu slabo otapa. I neki zamućivači dodaju se šlikeru pri mljevenju (v. gore). Relativna gustoća šlikera iznosi obično između 1,55 i 1,80, jedino kad frita sadrži mnogo olova može iznositi i do 2,40. Vrlo je važno za ponašanje emajla pri nanošenju da šliker ima što točnije onu gustoću koja je iskustvom utvrđena kao optimalna. Finoća mljevenja važna je za ponašanje emajla pri sušenju i pečenju; ona može biti manja za temeljni emajl nego za pokrovni. Prije upotrebe se iz šlikera magnetskim filtrom uklanjuju komadići željeza, koji bi mogli uzrokovati pogreške (prištiće, mjeđuriće).

**Priprema pudera.** Puder za emajliranje dobiva se također mljevenjem frite u kugličnim mlinovima, ali bez vode i uglavnog bez dodataka osim pigmenata. Puder se većinom melje pod stručnim nadzorom u specijaliziranim tvornicama gdje se tali frita, pa emajlirnice nabavljuju puder općenito u mljevenom stanju.

**Podjela emajla.** Budući da emajl po svome sastavu mora biti prilagođen metalu na koji se nanosi, svrsi kojoj je emajlirani predmet namijenjen i tehnološkom procesu kojim se nanosi, a emajliraju se različiti metali na različite načine za različite svrhe, broj je emajl različitog sastava vrlo velik.

**Prema podlozi na koju se nose, emajli se mogu podijeliti na emajle za (ljepeno) gvožđe, emajle za čelični lim i emajle za druge metale. Pretežni broj emajla služi za emajliranje čelika i gvožđa, pa je u ovom članku riječ uglavnom samo o emajliranju tih metala.**

**Prema tehnološkom postupku emajliranja** razlikuju se temeljni emajli i pokrovni emajli (za klasični postupak emajliranja) te jednoslojni emajli (uglavnom za moderni postupak emajliranja čelika). Temeljni emajl osigurava prijanje emajlne prevlake na podlogu time što je čvrsto zakotvoren na nju i time što tvori postepen prijelaz od metala velike toplinske rastezljivosti do sloja pokrovnog emajla mnogo manje toplinske rastezljivosti. Razlike u namjeni emajla uvjetuju razlike u sastavu pokrovnog emajla, a razlike u sastavu pokrovnog emajla mogu — uz razlike u sastavu podloge — uvjetovati razlike u sastavu temeljnog emajla. Sve u svemu, pokrovnih emajla ima kudikamo više nego različitih temeljnih emajla.

**Prema namjeni** mogli bi se emajli, dakako, podijeliti gotovo na toliko grupa koliko ima namjena, jer se za svaku namjenu traži da joj svojstva emajla budu prilagodena. Međutim, to ne znači da se svi ti mnogobrojni emajli proizvode od isto toliko bitno različitih frita, tj. da se od jedne iste frite ne može proizvesti (npr. modificirajući količinu i vrstu dodataka pri mljevenju) velik broj različitih emajla. Stoga se može navesti manji broj skupina u koje se svrstava pretežna većina svih emajla koji se danas u većem obimu proizvode. Kao takve se skupine emajla za čelični lim navode, npr.: a) bijeli emajli, uglavnom na plosnatim čeličnim limovima, koji ne dolaze u doticaj s tekućinama te se od njih ne traži kemijska otpornost, niti moraju bezuslovno biti bez otrovnih sastojaka; b) bijeli emajli za kuhijsko posuđe i sl., koji moraju zadovoljavati određene tehničke uvjete i zakonske propise u pogledu mehaničke, toplinske i kemijske otpornosti, te neutrovnosti; c) transparentni emajli koji, uz dodatak bojila, služe za dobivanje različitih obojenih emajliranja, d) emajli za prevlačenje rubova posuda i sl., koji moraju naročito čvrsto prijati uz podlogu i biti otporni prema djelovanju temperature za

vrijeme pečenja emajla; obojeni su tamno da bi se emajliranje moglo izvesti u jednom sloju. U skupinu specijalnih emajla, koji se proizvode u razmjeru manjim količinama za posebne namjene, mogu se ubrojiti visokokiselostalni emajli, emajli otporni prema lužinama, emajli otporni prema visokim temperaturama, katalitički emajl za pećnice koje ne treba čistiti (jer se onečišćenja u njima sama uklanjaju oksidacijom), fosforescirajući emajli i ukrasni emajli za bakar i plemenite metale. Posebno treba spomenuti emajle za aluminijum koji se upotrebljavaju za emajliranje aluminijumskih folija i limova za potrebe arhitektoniske i građevinske.

U tabl. 2 naveden je sastav nekih tipičnih emajlnih frita.

Tablica 2  
SASTAV SMJESE SIROVINA ZA NEKE TIPIČNE EMAJLNE FRITE

	A	B	C	D	E	F
Kvarc	20,0	42,0	10,0	20,9	15,0	4,3
Glinenac	30,3		40,0	23,6	33,0	19,0
Boraks	31,6		40,0	26,7	24,0	27,0
Boraks bezvodni		19,1				
Borna kiselina					5,0	
Soda	6,7		3,0	1,9	3,0	4,0
Natrijumska salitra	3,8	7,8		1,2	3,0	
Kalijumska salitra						3,4
Natrijum-fosfat		3,2		7,5	12,5	5,1
$Na_2SiF_6$		1,2				
$K_2SiF_6$		7,8				
Kriolit						
Fluorit $CaF_2$	4,5		5,0	1,2	2,0	4,5
$TiO_2$		20,2		10,3		
$CaCO_3$				3,2		
$BaCO_3$						7,1
$MgCO_3$						4,3
$MnO_2$	1,5		0,5			
Co	0,5		0,4			
NiO	0,2				0,4	
Kaolin						

A — temeljni emajl za čelik, američki; B — titanski pokrovni emajl, američki; C — temeljni emajl za gvožđe prema Aldingeru; D — temeljni emajl za gvožđe prema Karmausu; E — bijeli emajl za emajliranje kuhijskih posuda od gvoždenog lijeva; F — bijeli puder za gvoždeni lijev

### EMAJLIRANJE

**Podloga emajla i njezina priprema.** Čelik i gvožđe koji se emajliraju treba da udovoljavaju određenim zahtjevima u pogledu sastava, strukture i kvaliteta površine. Za čelični lim prikladan kao podloga za emajliranje klasičnim postupcima navode se ove analitičke granične vrijednosti: C 0,075...0,1%, Si tragovi, Mn 0,35...0,45%, P 0,025...0,065%, Cu 0...0,03%, S 0,03...0,05%, ostatak Fe. O limu za moderno jednoslojno emajliranje v. dalje. Lim za emajliranje ne smije da ima usmjerenu strukturu od valjanja ni biti rekristaliziran od žarenja. Površina treba da mu je bez pora, zarezotina, uklopina troske. Limu se prije pripreme za emajliranje, radi boljeg prijanjanja emajla, često površina učini jednoliko hrapavom provlačenjem među sitno nazubljene valjke. Za analitički sastav lijeva za emajliranje navode se ove granične vrijednosti: C 3,2...3,7%, od toga grafit 2,4...3,1%, Si 2,4...2,6%, Mn 0,35...0,54%, P 0,6...1,3%, S najviše 0,1%, ostatak Fe. Struktura treba da je perlitična, s fino razdijeljenim grafitom.

**Priprema podloge za emajliranje** sastoje se u tome da se s površine koju treba pokriti emajlom uklone sve nečistoće tako da se emajl nanosi na čisti metal.

Ša čeličnog lima treba ukloniti u prvom redu rđu i ostatke masti kojom čeličane zaštićuju lim od korozije pri skladištenju i transportu i kojom se maže lim pri obradi plastičnom deformacijom. Odmaščivanje se obavlja ili žarenjem na zraku, ili organskim otapalima, ili osapunjavanjem u alkalnoj kupki uz dodatak emulgatora. Žarenjem (najbolje do 650 °C) odmašćuju se vrlo masni rđavi predmeti i predmeti koji se ionako moraju žariti nakon prerade dubokim vučenjem. Da bi se pri žarenju na površini stvorio rastresitiji sloj oksida željeza (koji će se lakše ukloniti, luženjem) površina se za vrijeme žarenja prska razrijedenom solnom kiselinom ili prije žarenja zaprašuje salmijakom ( $NaH_4Cl$ ). Odmašćivanje osapunjavanjem i emulgiranjem obavlja se najbolje u 5...6%noj otopini detergenata blizu temperature ključanja kroz 15...20 minuta. Rđa i ogorina od žarenja uklanja se sa površine lima luženjem (dekapiranjem, »bajcanjem«) u solnoj kiselini (na ~18 °C) ili sumpornoj kiselini (na ~60...70 °C).

Da bi se smanjilo razvijanje vodika (od nagrizanja željeza), koji uzrokuje greške na sloju emajla, dodaju se kupki za luženje inhibitori. Nakon luženja limovi se provlače kroz kupku za neutraliziranje, pa oplaknu vodom i, na kraju, što brže osuše.

U USA se čelični lim prije nanošenja šlikera još prevlači tankim slojem nikla uronjavanjem u kiselu otopinu nikalne soli. U Evropi se to pri klasičnom dvoslojnem emajliranju ne prakticira, ali za moderno jednoslojno emajliranje titanskim emajlom takvo je niklovanje obavezno.

U najnovije vrijeme vrše se i pokusi s elektrolitskim odmašćivanjem i s odmašćivanjem ultrazvukom.

S površine *gvozdenog lijeva* treba samo ukloniti ogorinu i ostatke ljevačkog pijeska; to se obavlja pjeskarenjem čeličnim zrnima u hermetički zatvorenum čeličnim komorama komprimiranim zrakom pod tlakom 2–4 atmosfere. Osim gvozdenog lijeva, pjeskarenjem se čisti i površina nekih čeličnih predmeta, napose debelih limova i većih izradaka.

**Nanošenje emajlne mase.** Pri »mokrom emajliranju« nanosi se na očišćeni predmet sloj šlikera bilo prskanjem šlikera iz pištolja bilo umakanjem predmeta u šliker. Pri nanošenju umakanjem (redovito na razmjerno male predmete) višak se šlikera oceđuje okretanjem i potresanjem predmeta. Šliker emajla za rubove (v. gore) nanosi se na rubove predmeta ručno ili posebnim strojevima. Za dobivanje prevlake emajla pravilne debljine sloja važno je održavanje određene finoće, gustoće i temperature šlikera (18–22 °C). Nanjeti sloj šlikera suši se u komornim ili kontinuiranim kanalnim sušionicama, najbolje na 70–80 °C, uz dovoljnu cirkulaciju zraka, pri čemu su predmeti položeni na vrške čavala usadenih u vodoravne daske.

Pri »suhom emajliranju« predmet se najprije pokrije slojem temeljnog emajla i onda se, čim je predmet izvučen iz peći za emajliranje, električki ili pneumatski s pomoću potresnih sita usijani sloj temeljnog emajla na njemu jednolično posipava puderom. Puder se odmah rastali toplinom vrućeg predmeta; da bi te topline bilo dosta za to, predmet mora imati dovoljno velik toplinski kapacitet, tj. mora imati razmjerno veliku masu. Stoga se na taj način emajliraju prvenstveno predmeti od (lijevanog) gvožđa (npr. kupaće kade). Predmeti sa slojem pokrovnog emajla nanjetog opisanim načinom vraćaju se kratko u peć gdje se taj sloj do kraja rastali te se dobiva glatka, sjajna površina. Da bi se dobio dovoljno deboj sloj pokrovnog emajla, postupak grijanja predmeta i posipavanja puderom treba po pravilu više puta ponavljati. Na male predmete (kuke za vješalice, konsole itd.) može se nanjeti pokrovni sloj time što se predmeti vruči od emajliranja temeljnim slojem zaranjanju u puder. Kade i sanitetske articlje emajlirane suhim postupkom treba što pomnije ohladiti u komornoj ili kanalnoj peći.

I pri mokrom emajliranju prskanjem i pri suhom emajliranju pudranjem u novije vrijeme primjenjuje se elektrostatičko nanošenje (v. *Elektrostatičke operacije*, str. 43), a u najnovije vrijeme i elektroforetsko nanošenje, koje se vrši kao pri elektroforetskom licenju i oblaganju (v. *Elektrokinetičke operacije*, TE 4, str. 401).

**Pečenje emajla** obavlja se u mufolnim, komornim ili tunelnim pećima, grijanima plinom, naftom ili električnom energijom. S obzirom na razlike u sastavu temeljnih i pokrovnih emajlnih masa za čelik i za gvožđe, i s obzirom na razlike u mehanizmu prianjanja emajla na različite podloge, i režim pečenja razlikuje se prema tome da li je posrijedi pečenje temeljnog ili pokrovnog emajla i da li se emajlira čelični lim ili gvozdeni lijev.

Sl. 4 prikazuje modernu tunelu peć s kanalom u obliku slova U.

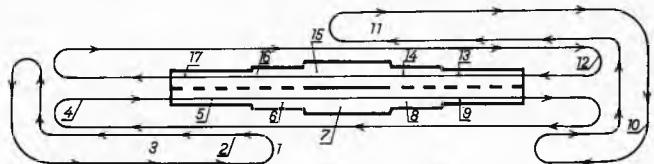
**Temeljni emajl na čeličnom limu** peče se po pravilu u temperaturnom području od 800 do 900 °C, tj. u području u kojemu se emajlina masa potpuno rastali i dobije dovoljno glatku površinu. Atmosfera u peći treba da je oksidacijska, jer u ostvarenju veze između metala i emajla vidnu ulogu imaju oksidi željeza koji se stvaraju oksidacijom lima u početnoj fazi pečenja.

Proces pečenja temeljnog emajla na čeliku odvija se u dvije faze. U prvoj fazi, prije nego se počinje taliti porozna emajlina masa, kroz nju prodiре do metalne površine kisik iz zraka i oksidira je. Nastali sloj oksida  $Fe_3O_4$  (za razliku od metalnog željeza) otapa se u rastaljenoj emajlini masi i njega ta masa kuđikamo bolje kvasi nego što bi ona kvasila čistu metalnu površinu. U drugoj fazi pečenja rastali se emajlina masa, razlije se po oksidnom sloju na metalnoj površini i iz njega otapa izvjesnu količinu oksida željeza (oboje ubrzava boraks u sastavu frite). Ulaskom željeza u sastav emajla njegova se toplinska rastezljivost povećava i približava rastezljivosti čelika, a posredstvom oksida željeza emajl se u izvjesnoj mjeri već veže uz čeličnu površinu. Jače prianjanje uzrokuje prisutni kobalt-oksid na još ne sasvim objasnjen način. [Među ostalim, vjerojatno time što između željeza i čestica izreduciranog metalnog kobalta nastaju elektrokemijski procesi (lokalni članici), koji ohrapavaju metalnu površinu i stvaraju mogućnost za bolje zakotvljenje emajlinskog sloja.]

Predmeti s ispečenim slojem temeljnog emajla moraju se oprezno ohladiti na sobnu temperaturu.

**Pokrovni emajl na čeličnom limu** peče se obično na temperaturi od 750 do 850 °C, dakle za 20–50 °C nižoj nego temeljni.

Pokrovni se emajl spaja s temeljnim time što se oni na površini njihova dodira mijesaju. Da se pri tome osnovna svojstva obaju slojeva ne bi promijenila, potrebno je da pokrovni emajl kad dođe u doticaj s temeljnim bude manje viskozan (više tekuć) nego ovaj. To se obično postiže time što se (uglavnom varirajući količinu gline i kvarca dodatnih pri mljevenju frite) udesne intervali taljenja obaju emajala tako da je pokrovni emajl nešto lakši talij nego temeljni. Pri masovnoj proizvodnji emajliranih predmeta pečenje temeljnog i pokrovnog emajla na različitim temperaturama (npr. u različitim tunelnim pećima) nije zgodno, pa se u tom slučaju pogodnim sastavom obaju emajala postiže da je ujet različite viskoznosti ispunjen i pri pečenju obaju emajala na istoj temperaturi.



**Jednoslojno bijelo emajliranje.** Potreba da se pri emajliranju nanesu dva sloja znatno poskupljuje klasični način emajliranja (koje, kao svako emajliranje, zahtijeva k tome i razmjerne velike investicije). Stoga se emajliranje u konkurenciji s drugim postupcima i materijalima na nekim područjima teško održalo, a na nekim moralno i ustupiti (npr. pred pećenim prevlakama lakom, pred plastičnim masama, nerdajućem čeliku). Pokušaji da se čelični lim emajlira samo jednim slojem donedavna su donekle uspjeli samo s emajlima tamne boje; direktno nanošenje besprijeckornog sloja bijelog emajla nije polazilo za rukom, poglavito zbog toga što je ugljik-dioksid, koji se razvijao oksidacijom ugljika u čeliku, uzrokovao greške u sloju emajla. Suradnjom proizvođača čelika, frite i emajlirane robe u USA uspjelo je u novije vrijeme među sobom uskladiti sastav čeličnog lima, sastav frite i postupak emajliranja tako da se može jednim pećenjem dobiti sloj bijelog emajla, koji k tome ima bolja mehanička svojstva nego prevlaka dobivena dvostrukim emajliranjem. (To se povoljno ispoljava manjim gubicima uslijed oštećivanja pri transportu i montaži emajliranih predmeta.)

Frita za jednoslojno bijelo emajliranje sadrži kao glavne sastojke  $\text{SiO}_2$  (iz kvarca),  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  (iz boraksa) i  $\text{TiO}_2$ , osim toga  $\text{P}_2\text{O}_5$  za "stabilizaciju" anatasu (iz  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Proizvodi se više vrsta (s različitim koeficijentima toplinskog rastezanja) za različite namjene (emajliranje ravnih ploča, posuda i sl., rubova, itd.). Kao frita titanskog pokrovnog emajla, frita jednoslojnog bijelog emajla je bezbojna i prozirna; emajl se zamraćuje rekrystaliziranim  $\text{TiO}_2$  tek pri pećenju.

Čelik za direktno emajliranje mora biti posebne vrste. Iz početka bio je to čelik sa priličnim sadržajem titana; danas se upotrebljava meki „bezugljični“ čelik, tj. čelik sa vrlo malim sadržajem ugljika ( $\leq 0,003\%$ ). Takav je čelik, dakako, skuplji od običnog čelika za emajliranje.

Priprema podloge jednoslojnog emajla mora biti vrlo pomna i mora se završiti niklovanjem. Jednoslojni se titanski emajl peče na nešto višoj temperaturi nego titanski pokrovni emajl pri dvostrukom emajliranju. Dobiveni sloj emajla je vrlo tanak ( $0,12\cdots 0,16$  mm) i stoga ima odlična mehanička i toplinska svojstva; difuzno odbija  $\sim 90\%$  svjetla što na nj pada.

Uvođenjem direktnog postupka, emajliranje je moglo da se vratí na neka područja primjene koja je bilo izgubilo, a stvorene su i nove mogućnosti primjene.

LIT.: H. Fritz, Die Emailierung von Eisenblech, Atzgersdorf bei Wien, s. a. — R. Aldinger, Der praktische Emailfachmann, Dresden 1939. — L. Stuckert, Die Emailfabrikation, Berlin 1941. — W. Machu, Nichtmetallische anorganische Überzüge, Wien 1942. — A. Novotny, Základy technologie smaltování, Praha 1951. — B. Lopushin, Tekhnologija emalirovaniia metallicheskikh izdelii, Moskva 1951. — T. Haab, Technologie des Emails, 1953. — H. Hasse, H. Protzsch, Technologie des Emails, Freiberg 1953. — L. Viehaber, Emailtechnik, Düsseldorf 1953. — A. Petzold, Email, Berlin 1955. — N. N. Chodolilin, Emaliowanie wyrobów stalowych i żeliwnych (prijevod s ruskog), Katowice 1956. — S. Tomisa, B. Zapyszyński, Technologia przemysłu emaliarskiego, Katowice 1960. — A. I. Andrews, Porcelain enamels, Champaign, Ill 1961. — E. E. Bryant, Porcelain enameling operations, Cleveland, Ohio 1964. — B. B. Barzin, red., Tekhnologija emali i emalirovaniye metallov, Moskva 1972.

V. Čolja R. Podhorsky

**EMULGIRANJE**, nastajanje i proizvodnja *emulzija*, tj. disperznih sustava međusobno netopljivih ili samo malo topljivih tekućina, koji nisu ni molekularne ni koloidne disperzije (otopine). Emulzije se obično razlikuju od koloidnih sustava veličinom i oblikom čestica dispergiranih faza. (Dispergirana faza u disperznom sustavu naziva se još i diskontinualnom, unutrašnjom, a najčešće disperznom, za razliku od faze u kojoj je dispergirana, a koja se naziva vanjskom ili, zbog toga što postoji kao cijelovita, neprekinutom makrofazom, češće neprekidnom ili kontinualnom fazom.) Dok su čestice disperznih faza koloidnih sustava različitog oblika i imaju najveću dimenziju obično  $1\cdots 10^2$  nm, čestice disperznih faza emulzija skoro uvijek imaju približno oblik kuglica, zbog čega se nazivaju globulama, najčešće s promjerom  $10^2\cdots 10^5$  nm. Emulzije s vrlo malim globulama imaju svojstva bliska svojstvima koloidnih disperzija. Zbog toga se nazivaju koloidnim emulzijama ili *emulzoidima*. U tehničkim emulzijama češće se susreću globule s promjerom većim od  $10^3$  nm, tako da su često vidljive ne samo pod mikroskopom nego i golim okom.

Ni granice između emulzija i nekih drugih disperznih sustava, posebno nekih suspenzija, nisu sasvim odredene. Tako su

npr. poznati disperzni sustavi međusobno netopljivih tekućina stabilizirani raspršenim tvarima kao što su čada, kremen, koloidni grafit, tzv. *Pickeringove emulzije*, koje su istovremeno i emulzije i suspenzije ili koloidne disperzije. U industrijskoj praksi emulzijama nazivaju se i neke suspenzije voskova i tzv. emulziski naliči, koji su zapravo suspenzije veziva, pigmenata i drugih čvrstih sastojaka.

S druge strane, dvije odlike emulzija omogućavaju njihovo jasno razlikovanje od sustava grubo dispergiranih tekućina od kojih nastaju. Prva od tih jest što je veličina nakupina molekula disperznih faza emulzija (iako u većini slučajeva nejednoljuna, što čini emulzije polidisperznim sustavima) ograničena toliko da te nakupine mogu tvoriti stabilne suspenzije. Druga je odlika što je nužna posljedica netom navedenog ograničenja, da su granične površine faza emulzija neusporedivo veće.

**Tipovi emulzija.** U praksi se skoro isključivo radi o vodenim emulzijama, tj. emulzijama koje sadrže vodu. Ostalih emulzija vrlo je malo i zbog toga se o njima malo zna, pa se pod emulzijama obično, a i u ovom članku, razumijevaju samo vodene emulzije.

Voda u tim emulzijama može biti bilo koja od obiju faza, ili njihov bitan sastojak. Zbog toga što često nije posrijedi čista voda, nego tekuća mješavina u kojoj je voda glavni sastojak, točnije je govoriti o *vodenoj fazi* nego o vodi, kako se to običava. Druga faza u emulzijama može biti neko ulje ili neka druga po fizikalnim svojstvima ulju više ili manje slična tvar. Zbog toga se ta faza običava nazivati uljem, ali je također točnije namjesto toga govoriti o *uljnoj fazi*.

Emulzije u kojima je vodena faza kontinualna, a uljna disperzna, nazivaju se *emulzijama ulja u vodi* (kratko UV-emulzijama). One emulzije u kojima su faze obrnute, nazivaju se *emulzijama vode u ulju* (kratko VU-emulzijama). O kojem se o ta dva tipa emulzija radi može se lako utvrditi jednostavnim pokusima. Jedan od tih je utrljavanje kapi ulja, bolje obojenog nekim bojilom topljivim u ulju (i zbog toga netopljivim u vodi), u malu količinu emulzije stavljenu na staklo. Ako je emulzija tipa VU, ulje će se lako sjediniti s kontinualnom fazom i time s emulzijom, a ako je obojeno, i emulzija će se obojiti. Ovi rezultati izostat će ako je emulzija tipa UV, jer se ulje upotrijebljeno kao reagens ne može emulgirati na taj način, a boja ne može doprijeti do disperzne faze jer je netopljiva u kontinualnoj fazi. Drugi način određivanja tipa emulzija jest mjerjenje njihove električne vodljivosti. Zasniva se na okolnosti što je električna vodljivost vode znatna, a ulja neznatna, pa će vodljive biti i UV-emulzije (jer je njihova kontinualna faza vodena), a nevodljive VU-emulzije (jer je njihova kontinualna faza uljna).

**Uloga napetosti površine pri emulgiranju.** S gledišta termodynamike emulzije se razlikuju od dvostrukih ili grubo dispergiranih sustava tekućina iz kojih nastaju sadržajem slobodne energije. Taj je u emulzijama veći nego u odgovarajućem dvostrukom sustavu, i to veći za *površinski rad*, tj. rad utrošen pri emulgiranju za povećanje granične površine faza i za međusobno razmicanje globula, analogno kao kod razrjeđivanja otopina. (Pod razrjeđivanjem se stoga razumijeva i smanjivanje koncentracije globula gotovih emulzija dodavanjem tvari kontinualne faze.) Međutim, zbog toga što je rad razrjeđivanja važan samo pri nastajanju vrlo malih globula, a što u tehničkim emulzijama obično nije slučaj, ovdje se on može zanemariti. Tada je površinski rad samo onaj koji je potreban za svaladanje sila koje se protive povećavanju granične površine faza, tj. *napetosti površine*. U heterogenim sustavima tekućina iz kojih nastaju emulzije, a u kojima nisu prisutne površinske aktivne tvari (tzv. tenzidi, v. *Površinski aktivni tvari* u članku *Detergenti*, TE, 3, str. 249 i članak *Tenzidi*), napetost površine rijetko je toliko malena da bi taj rad bio dovoljno malen da dode do spontanog emulgiranja. Obično su napetosti graničnih površina faza sustava tekućinā koje treba emulgirati  $1 \cdot 10^{-3}\cdots 5 \cdot 10^{-2}$  N/m, a kako je za to potrebno razmjerno vrlo veliko povećanje površine, i odgovarajući površinski rad može poprimiti razmjerno znatne vrijednosti.

Tako se, npr., već pri emulgiranju tekućine sadržane samo u jednoj kapi obujma  $1\text{ cm}^3$  u globule (jednakih) promjera od  $10^3$  nm, granična površina faza sustava povećava se od razmjerne sasvim male na  $\sim 6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 6 \text{ m}^2$ , pa su, računajući s navedenim vrijednostima napetosti granične površine sustava voda-ulje, za to potrebeni površinski radovi redova veličine  $10^{-2}\cdots 10^{-1}$ .