

# TEHNOLOGIJA EMAJLIRANJA; PRIPRAVA, UPORABA IN LASTNOSTI EMAJLA

Mitja Bukovec<sup>1, 2</sup>, Matjaž Finšgar<sup>1</sup>

STROKOVNI ČLANEK

<sup>1</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

<sup>2</sup>EMO Frite, Mariborska cesta 86, 3000 Celje, Slovenija

## POVZETEK

Frita je steklasta snov, ki nastane s taljenjem v talilnih pečeh in je osnova za nastanek emajla. V zgodovini so se tehnike emajliranja spreminjale, vendar je namen še do danes ostal enak: zaščita površine, lepši videz in izboljšanje trdnosti in odpornosti proti praskam. Zaradi številnih dobrih lastnosti se zato emajliranje uporablja na različnih področjih. Razvoj in proizvodnja nove frite je zapleten proces, saj na sam nastanek vpliva veliko različnih dejavnikov, od surovin, tehtanja, mešanja in taljenja do mletja in končnega pakiranja. Vsaka frita ima svoje kemijske in fizikalne lastnosti, zato so tudi emajli funkcijsko razdeljeni na temeljne, direktne in krovne, pri čemer jih lahko nanašamo na različne podlage.

**Ključne besede:** frita, emajl, emajliranje, taljenje, mletje

## Enamelling technology; the preparation, application and properties of enamels

### ABSTRACT

Frits are a glassy substance, which are produced by melting in melting furnaces. Frits are the main raw material for production of enamel. Throughout the history the enameling techniques have changed, but the purpose itself has stayed the same until today: surface protection, surface smoothening, firmness and scratch resistance. Due to numerous positive characteristics enameling is used in different fields. Development and production of new frits is a very complicated process as various factors influence the end product, such as raw materials, weighing, mixing, melting, milling and final packaging. Every frit has its own specific chemical and physical property. Based on that enamels are divided into different fundamental groups: ground enamels, direct enamels and cover enamels. All these enamels can be applied on different substrates.

**Keywords:** frit, enamel, enamelling, smelting, milling

## 1 DEFINICIJA EMAJLA IN FRITE

Definicija in predpis o označevanju emajla in emajlnih izdelkov RAL-RG 529 A3 govori, da emajl (angl. *enamel*) nastane s taljenjem ali fritanjem – delnim taljenjem (angl. *fritting*) anorganskih surovin. V staljenem stanju se steklasta gmota, ki je pretežno oksidne sestave, nanaša na različne podlage v enem ali več slojih, ki se žgejo pri različnih temperaturah, odvisno od sestave emajla [1–3]. Glavni namen emajliranja (angl. *enamelling*) je zaščita površine, izboljšanje odpornosti proti koroziji, obrabi, visokim in nizkim temperaturam ter izboljšanje estetskega videza. Naštete lastnosti so spodbudile razvoj in uporabo tehnologije emajliranja v različnih panogah industrije. Aplikacije tako najdemo v končnih produktih, ki so posode, štedilniki, peči, prometni znaki, kopalne kadi, pralni stroji, dimniki, bojlerji, fasadne plošče itd. [4–9].

Frita (angl. *frit*) je polprodukt emajla, ki se pripravi s taljenjem različnih anorganskih surovin, kot so kremen, boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), natrijev živec ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), kalijev živec ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), natrijev in magnezijev karbonat ter različni kovinski oksidi. Taljenje poteka pri visokih temperaturah nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , nato se talina odlije in se s curkom mrzle vode pogasi, da nastane frita. S kombinacijo različnih surovin lahko stalimo frite različnih barv, ki so prikazane na **sliki 1** [10–13].

### 1.1 Namen emajliranja

Z emajliranjem različnih izdelkov, bodisi iz jekla, litega železa, aluminija ali keramike, dosežemo številne pozitivne lastnosti, s katerimi ne samo, da zaščitimo površino, temveč tudi izboljšamo odpornost. Pozitivne lastnosti so [2, 6, 14–22]:

- odpornost proti mrazu, vročini in termalnim šokom, koroziji, kemikalijam, vroči vodi in pari, praskam in abraziji;
- videz gladke površine brez por, širok izbor barv, ki so obstojne;



**Slika 1:** Različne frite

- higieničnost: zaradi gladke površine je enostavno čiščenje in s tem zaviranje rasti bakterij, zaradi netoksičnosti je emajliranje okolju prijazno.

## 1.2 Aplikacije

Tehnika emajliranja se uporablja že od antike, ko so frito uporabljali v preprostih tehnikah. S časom so se dopolnjevale in razvijale, tako da jih danes uporabljamo na številnih področjih. Aplikacije frite in emajliranja najdemo v [2, 19, 23–28]:

- gospodinjstvu (posoda, boilerji, grelci, pralni in pomivalni stroji, štedilniki, peči ...),
- sanitarijah (kadi, straniščne školjke, umivalniki),
- v vezivih za različne bruse,
- gradbeništvu,
- naftni industriji,
- sistemih razsvetljave,
- prometnih znakih,
- zaščitni notranjih zidov reaktorjev za kemijske procese,
- zaščitni mehanskih komponent letalskih turbin ...

## 2 KRATKA ZGODOVINA EMAJLIRANJA

Začetek emajliranja je povezan z nastankom stekla ter sega več kot 3000 let nazaj, kar pričajo različne najdbe na ozemlju starih kultur narodov v Indiji, na Kitajskem in območju Sredozemskega morja (Grčija, Ciper, Mala Azija). Kot prvi naj bi emajliranje začeli Egipčani, ki pa stekla še niso vtaljevali v okrasne predmete. Prvi pravi emajlirani predmeti izhajajo iz Miken (1600–1200 let pr. n. št.) in Cipra (1200 let pr. n. št.), kjer so našli zlato, emajlirano v treh barvah. Emajliranje je nato sčasoma zamrlo [6, 10, 29–33].

Emajliranje se je spet začelo v 1. stoletju, kjer so našli emajlirane predmete v okolici Rena v Nemčiji. Večji razcvet je emajlirstvo doseglo v času od 5. do 10. stoletja v Bizantinskem cesarstvu, kjer se je emajliranje razdelilo na dve tehniki [6, 29, 31]:

1. Tehnika *cloisonné* je delo zlatarja, ki je najprej spajkal majhne kose materiala in oblikoval izdelan model z občutljivo zlato in srebrno žico. Pri tej tehniki je zlatar s tanko žico razdelil jamice v manjše celice, kar je omogočalo uporabo različnih barvnih emajlov. Nato je sledilo žganje pri določeni temperaturi.
2. Tehnika *champlevé* je delo bakrarja, ki se je ukvarjal s težjimi materiali, kot so baker, srebro in druge težke kovine. Bakrar je rajše izdolbel in izrezal jamice, kot pa, da bi spajkal manjše kose materiala. Nanašanje in žganje emajla je potekalo podobno kot pri zlatarjevem delu.

Iz Bizantinskega cesarstva se je nato do 17. stoletja emajlirstvo razvilo po celi Evropi (Italija, Francija, Nemčija, Velika Britanija, Češka) in tudi na Kitajskem in Japonskem. V Italiji se je razvila tehnika *translucide*, pri kateri je veljalo pravilo, da so obrise risbe vgravirali v srebro, nato je bilo srebro prelito s tankim slojem transparentnega ali obarvanega emajla. Iz tega se je razvila tehnika slikanja oziroma angl. *enamel paint*. Tehnike so se ohranile še do danes, zaradi razvoja, konkurence in vse večje potrebe po inovativnosti in kvaliteti so se začele razvijati tudi nove tehnike [29, 31, 32].

## 3 PROCES NASTANKA FRITE

### 3.1 Surovine

Surovine za proizvodnjo frit pridobivajo na različnih delih sveta kot minerale, kamnine in gline, zato je poznanje fizikalnih in kemijskih lastnosti ter nečistoč, ki jih surovina vsebuje, bistvenega pomena. Priporočena je uporaba najkakovostnejših materialov, kljub temu pa se nobena surovina ne sme uporabljati, preden ni laboratorijsko preizkušena in odobrena [29].

Najpogostejša razdelitev surovin glede na njihovo funkcijo je naslednja [3, 6, 29]:

- a) materiali, odporni proti žarjenju,
- b) talila,
- c) motnostna sredstva,
- č) pomožne snovi.

Med materiale, odporne proti žarjenju, prištevamo kremen, živec in glinico, ki talini dajejo kislini delež, prav tako pa poskrbijo za steklasto strukturo. Talila zajemajo boraks, natrijev karbonat, kriolit in fluorit, ki talini dajejo bazični delež in reagirajo s kislinskimi materiali, odpornimi proti žarjenju, ter tako tvorijo steklasto strukturo. Motnostna sredstva dajejo bel neprozoren videz steklu in so na splošno precej odporna, vendar dodatek nekaterih motnostnih sredstev (antimonov oksid, titanov dioksid, cirkonijev silikat) povzroči emajl bolj taljiv. Med pomožne snovi spadajo vezni oksidi in barvila, ki se dodajajo po potrebi [6, 29].

**Tabela 1** prikazuje povzetek funkcionalnosti posameznih surovin [6, 31, 33, 34–39].

### 3.2 Proizvodnja frit

Proizvodnja frit (**slika 4**) se začne z nabavo in dostavo surovin, nato se surovine uskladiščijo, da se pred uporabo preizkusijo v analitskem laboratoriju, kjer se ugotavljajo različne kemijske in fizikalne lastnosti, čistost surovine, vsebnost določenih elementov in nečistoč. Ko je surovina pregledana in odobrena, se lahko uporabi. Če pa je surovina neustrezna, se pod nobenim pogojem ne sme uporabiti. Skladiščnik

**Tabela 1:** Funkcionalnost posameznih surovin

Oksidi	Surovina	Funkcija
SiO <sub>2</sub>	kremen, natrijev/kalijev živec	Kristalotvoren oksid povečuje trdoto, kemijsko odpornost in viskoznost. Uporablja se naravni in sintetični.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	borati, borna kislina	Kristalotvoren oksid zmanjšuje viskoznost in povečuje trdoto površine emajla. Ima kisel značaj. Dodaja se kot borna kislina.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	apatit, fosfati	Kristalotvoren oksid kislega značaja znižuje tališče, izboljšuje intenziteto končne barve emajla, poslabša kemijsko odpornost in elastičnost.
Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O Li <sub>2</sub> O	natrijev živec, natrijev karbonat, natrijev nitrat kalijev živec, kalijev karbonat, kalijev nitrat litijev živec, litijev karbonat, litofluks, litijev nitrat	Bazični oksidi, talila, ki znižujejo temperaturo tališča in povečujejo sijaj emajla. Prevelika količina povzroča hrapavost površine.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	glinica, natrijev/kalijev živec, aluminijev hidroksid, kaolin	Deluje kislo ali bazično, povečuje viskoznost, mehansko in toplotno odpornost, zmanjšuje razteznostni koeficient.
ZrO <sub>2</sub>	cirkonijev oksid	Snov, odporna proti žarjenju, ki daje odpornost proti udarcem in različnim šokom. Deluje kot motnilo in se vtaljuje ali doda kot mlinski dodatek.
TiO <sub>2</sub>	rutil, anataz	Najpomembnejši med motnili, ki zmanjšuje tališče emajla in povečuje kislinsko odpornost, belino in lesk emajla.
MnO <sub>2</sub>	karbonat, manganov dioksid	Deluje kot oksidacijsko sredstvo in daje izrazite temne rjavo-vijolične barve.
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	antimonov trioksid	Pogojno uporaben zaradi strupenosti, povečuje kislinsko odpornost.
CoO	kobaltov oksid	Najpomembnejši med oksidi, ki daje veznost emajlu. Emajle obarva temno modro.
NiO	nikljev oksid	Oksid, ki emajlu daje veznost.
ZnO	cinkov oksid	Deluje kot talilo, vendar se zaradi strupenosti ne uporablja v emajlih, ki so namenjena proizvodnji posode. Povečuje trdoto emajla in izboljšuje površino.
BaO	barijev sulfat, barijev karbonat, steklo	Pri emajlih znižuje tališče, izboljšuje elastičnost in sijaj.
MgO	magnezijev oksid, magnezijev karbonat	Emajle dela težko taljive, zmanjšuje razteznost. Uporablja se tudi kot mlinski dodatek.
CaO	kalcijev fluorid, kalcijev karbonat	Izboljšuje kemično, zlasti kislinsko odpornost

ustrezno surovino odpelje do tehtalnega prostora, kjer se tehtajo surovine po vnaprej pripravljenih receptih. Delavec natehta vse potrebne surovine za frito v veliko posodo (**slika 2**), nato pa celotno maso prenese v

mešalnik, da se zmes homogenizira. Vsaka nepravilno dodana surovina ali nečistoča vplivata na strukturo in barvo frite. Zelo pomembno je, da se pred taljenjem masa dobro premeša (okoli 30 min), saj slabo zmešana

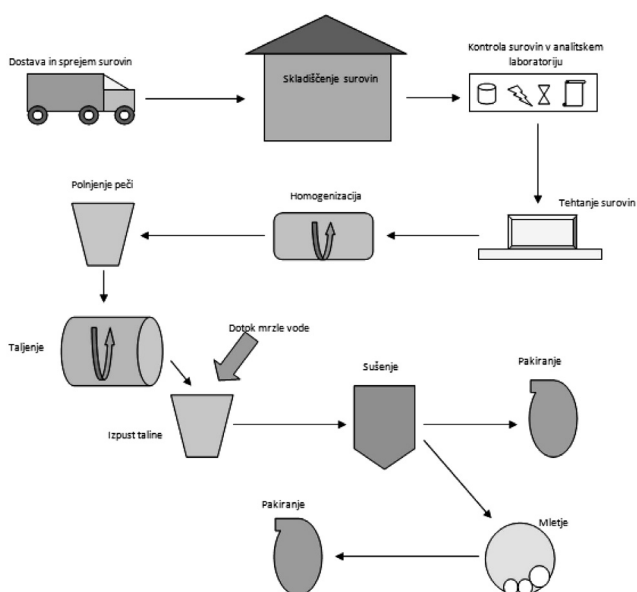
**Slika 2:** Tehtalna posoda**Slika 3:** Spust taline iz peči

masa tako različnih surovin podaljšuje čas taljenja, s čimer se stroški proizvodnje povečajo [2, 6, 14, 25].

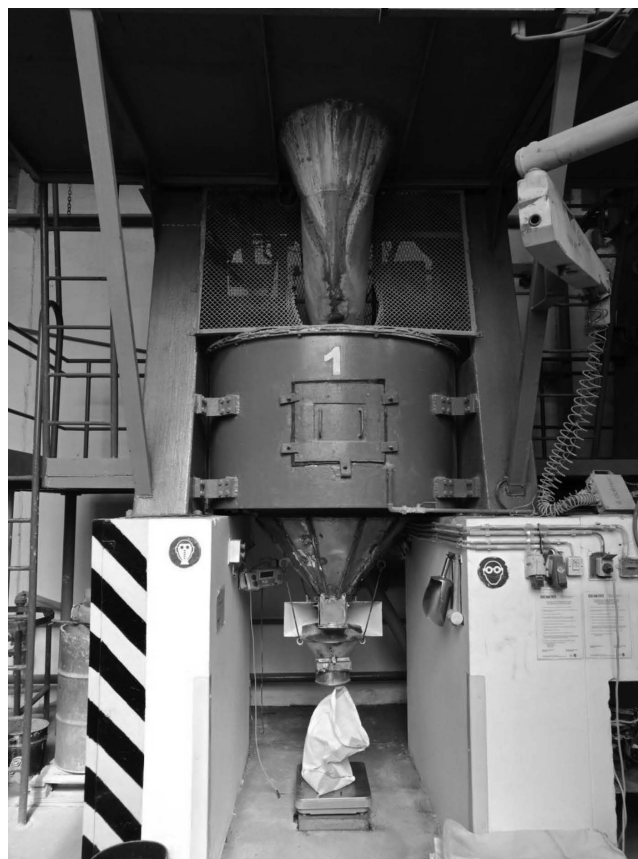
Sledi faza taljenja, v kateri heterogeni sistem spreminja svojo agregatno stanje. Koliko časa bo trajalo taljenje in pri kakšni temperaturi, je odvisno od vsake frite posebej, saj so nekatere surovine emajla težko taljive, nekatere pa manj [6, 40].

V peč se dozirajo hlapne snovi, talila ter snovi, odporne proti žarjenju, med katerimi se najprej stalijo lažje taljive snovi, ki dajejo celotni masi videz mokrote oz. glazure, kar pa ovira hiter razvoj plinov in preprečuje izgubo taljivih sestavin [29]. Ogrevanje peči, ki lahko deluje kontinuirno ali šaržno, deluje pod vplivom mešanice kisika in zemeljskega plina ali zraka in zemeljskega plina. Včasih še kdo uporablja peči, ogrevane na elektriko. Prednost takega načina je boljša čistost in homogenizacija taline. Ko je masa popolnoma staljena, se talina v loku (**slika 3**) spusti iz peči v pripravljen žleb, v katerega teče močan curek mrzle vode, da izpadejo delci friti. Če se talina počasi ohlaja, tvori trde kepe, ki jih je potem težko zmlati in nato obdelati. Ker je v sami mešanici veliko oksidov, nastajajo v procesu taljenja tudi izgube le-teh oz. izgube mase, tako da dobiček po taljenju ni nikoli 100-odstoten [2, 6, 29, 40, 41].

Ker je friti polna vlage, se prenese v centrifugo (**slika 5**), kjer se posuši. Čas sušenja oz. vsebnost vlage je odvisna od zahtev, ki jih postavi kupec. Frita, ki je posušena in postavljena v prostor, lahko vsebuje med 5 % in 15 % vlage [29]. Kot taka lahko gre v pakiranje ali pa v nadaljnjo obdelavo oz. mletje. Takoj po sušenju se izvaja končna kontrola produkta po postopkih, kjer se preverja barva granulata, naredijo se preizkusne ploščice, preizkusi stekanja, rekristalizacija ...



Slika 4: Shema proizvodnega procesa



Slika 5: Centrifuga



Slika 6: Mlin

Če se frita takoj po sušenju zapakira, si mora kupec pred uporabo sam dodati različne dodatke, kot so kremen, voda, pigmenti, glina in elektroliti. Vedno bolj pa sta v uporabi RTM- (angl. *ready to mill*) in RTU- (angl. *ready to use*) mešanici. RTM je že pripravljena mešanica frite in dodatkov, kupec jo najprej zmelje in ji doda samo določeno količino vode in tako je mokro mleti emajl (tehnološko *šliker*) pripravljen za nanašanje. RTU pa je že pripravljena suho zmleta mešanica z dodatki do tiste finosti, ki jo zahteva proizvajalec, kupec pa tej mešanici doda samo določeno količino vode in tako je šliker pripravljen. RTU ima kar nekaj prednosti pred RTM, saj se pri RTU prihrani veliko časa in energije, manj je tehtanja, natovarjanja in razkladanja, manj izgub emajla med pranjem mlinov, prav tako pa je manj trdnih in tekočih odpadkov [29, 42].

Veliko je v uporabi tudi elektrostatski emajl, vendar je prvi pogoj za elektrostatično nanašanje emajlnega prahu z dobro prašno adhezijo uporaba visoke elastične površinske upornosti prahu in dobre tekočine v prahu med nanašanjem. Da se doseže zahtevana vrednost upora, se med mletjem v mlinu (slika 6) dodajajo izolirne snovi, olja, kot je lukosil. Prašni premaz med žganjem tvori steklast sloj in se uporablja za nanašanje na steklo, keramiko in kovinske površine [34, 44].

## 4 VRSTE EMAJLOV

Emajliran izdelek ima na površini steklast sloj emajla, ki ga dobimo z žganjem pri visokih temperaturah. Za podlago so uporabne različne kovine, vendar je pri izbiri potrebno upoštevati številne dejavnike, predvsem različne koeficiente toplotne razteznosti in različno taljivost emajla in podlage. Funkcijsko delimo emajle na temeljne, direktne in krovne [2, 6, 40, 45].

### 4.1 Temeljni emajl

Najpomembnejša naloga temeljnega emajla je, da tvori dobro in trajno vez s podlago. Vsebuje predvsem vezne okside, kot so kobaltov, nikljev, manganov in bakrov oksid, ki zagotavljajo dobro vezavo. Barva temeljnih emajlov je omejena na nianse modre, črne, rjave in sive, vendar je nato temeljni emajl prekrit s krovnim emajlom, kjer je uporabna široka paleta barv [2, 6, 46, 47].

### 4.2 Direktni emajl

Direktni emajl zajema tako lastnosti temeljnega, kot tudi krovnega emajla, saj mora poskrbeti za odlično vezavo s podlago in za odpornost proti kislinam, alkalijam in koroziji, prav tako mora zagotavljati

obstojno barvo in odličen sijaj. Pri uporabi direktnega emajla se znatno zmanjšajo stroški, saj se prihrani dvakratno nanašanje in dvakratno žganje, poveča pa se produktivnost [2, 6, 48].

### 4.3 Krovni emajl

Krovni emajli se nanašajo preko temeljnih emajlov z namenom, da se izboljšajo videz ter kemijske in fizikalne lastnosti. Medtem ko so barve temeljnega emajla omejene, lahko pri krovnih emajlih z dodajanjem pigmentov ustvarimo številne odtenke različnih barv. Kupci imajo vedno več zahtev po določenih lastnostih, zato se krovni emajli delijo na [6, 47, 48]:

- kislino odporne,
- vodoodporne in paro odporne,
- visokotemperaturne,
- emajle specifičnih barv,
- emajle, obstojne proti mehanski obrabi,
- samočistilne,
- emajle s posebnimi zahtevami kemijske odpornosti ...

## 5 PODLAGE ZA EMAJLIRANJE

### 5.1 Lito železo

Lito železo v veliki meri vsebuje železo in ogljik. Litina lahko vsebuje tudi magnezij in mangan, če pa se del ogljika nadomesti s silicijem ali fosforjem, se pri litini izboljšajo lastnosti litja. Litina mora prav tako imeti zadostno fluidnost, da se pri oblikovanju ne tvorijo luknje. Vse litine niso primerne za emajliranje, največkrat pa se uporabljata siva in nodularna litina [2, 29, 49].

### 5.2 Aluminij

Razvoj emajla za aluminij je trajal dolgo zaradi nizkega tališča aluminija. Emajliranje aluminija so začeli približno pred 40 leti. Zaradi nizke gostote, visoke trdnosti in toplotne prevodnosti se aluminij in njegove zlitine na veliko uporabljajo v vesoljski, letalski in avtomobilski industriji, vendar je uporaba vseeno omejena zaradi korozije v ekstremnih razmerah. Emajlirani aluminij se veliko uporablja za posodo, saj ima dobre termične lastnosti in korozijsko odpornost [6, 50–52].

### 5.3 Jeklo

Konvencionalna jekla ne zadostujejo potrebam emajliranja, saj so preveč čista in neodporna proti tako imenovanim ribjim luskam. Med glavnimi razlogi emajliranja jekla je povečati odpornost proti ribjim luskam, ki jih povzročajo atomi vodika, ki nastanejo

med emajliranjem. Splošne kategorije jekla, ki se uporabljajo za emajliranje, so tista z nizko vsebnostjo ogljika, razogljivena jekla, intersticijska čista jekla, stabilizirana jekla s titanom, hladno in vroče valjana jekla in borova mikrolegirana jekla [2, 29, 53–55].

#### 5.4 Nerjavno jeklo

Nerjavna jekla v nasprotju s čistim železom korodirajo bolj počasi in imajo posledično tudi večjo odpornost proti večini kemikalij. V ekstremnih okoliščinah, kot je izpostavljenost močnim kislinam ali plinom pri visokih temperaturah, tudi nerjavno jeklo korodira. Tako se s plastjo emajla poveča odpornost, prav tako pa se poveča higieničnost, saj je površina emajla gladka in jo je zlahka očistiti. Zelo pomembna stopnja pri emajliranju nerjavnega jekla je njegova predpriprava. Površino moramo ustrezno očistiti in zbrusiti, priporočeno je peskanje, da se emajl lahko čim bolj veže na jeklo. Za emajliranje se največkrat uporabljajo nerjavna jekla tipov AISI 302, AISI 304, AISI 316 in AISI 430, najdemo pa jih v različnih aplikacijah od kuhinjskih pripomočkov, kuhalnih plošč in izpušnih cevi do medicine in gradbeništva [2, 31, 56–59].

#### 5.5 Druge kovine

Kovine, ki se še dajo emajlirati, so baker, srebro in zlato. Pri teh je zelo pomembno, da so čim bolj čiste, saj že majhne primesi lahko vplivajo na kvaliteto in barvo nanesenega emajla, prav tako pa morajo biti čiste površine, da nastane dobra vezava med kovino in emajlom. Aplikacije najdemo največkrat v nakitu [6, 31].

### 6 SKLEP

Frita je steklasta masa, ki nastane s taljenjem v talilnih pečeh in je polprodukt emajla, s katerim dosežemo večjo korozijsko zaščito, prav tako pa kovini da večjo kemijsko odpornost in lepši videz v najrazličnejših barvah. Zaradi številnih pozitivnih lastnosti emajliranje uporabljajo v gradbeništvu, industriji posode, prometnih znakov, v letalski in kemijski industriji. Čedalje več se emajliranje razvija v medicini, kjer želijo emajl v kombinaciji z nerjavnim jeklom uporabljati za implantate.

### 7 LITERATURA

- [1] Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung E.V., Email(le) und emaillierte Erzeugnisse Begriffsbestimmungen/Bezeichnungsvorschriften. Nemčija, 2007
- [2] Pemco enamel manual, Pemco, Belgija, 2008
- [3] R. Laslo, Tehnologija emajliranja, *Udruženje emajliraca Jugoslavije*, Zagreb, 1980
- [4] M. J. Bahnsen, *Journal of chemical education*, 25 (1948), 493–495
- [5] X. Yang, A. Jha, R. Brydson, R. C. Cochrane, *Materials Science and Engineering*, 366 (2004), 254–261
- [6] H. Ankerst, Tehnologija emajla in emajliranja, Celje, 1988
- [7] D. K. Ivanou, R. Santos, J. Macaira, L. Andrade, A. Mendes, *Solar Energy*, 135 (2016), 674–681
- [8] I. S. Cho, D. W. Kim, *Journal of Alloys and Compounds*, 686 (2016), 95–100
- [9] C. Dom, R. Behrend, D. Giannopoulos, L. Napolano, V. James, A. Herrmann, V. Uhlig, H. Krause, M. Founti, D. Trimis, *Procedia CIRP* 48, (2016), 158–163
- [10] S. Rossi, C. Zanella, R. Sommerhuber, R. *Materials and Design*, 55 (2014), 880–887
- [11] U. S. Environmental protection Agency, *Frit Manufacturing*, 6 (1997), 1–5
- [12] V. Duchamp, L. Koen, *EU Patent 2 110 365 A1*, 2008
- [13] A. Mukherjee, H. & R. Johnson (India) Limited, Mumbai, 2008
- [14] F. Tang, G. Chen, R. K. Brow, J. S. Volz, M. L. Koenigstein, *Corrosion Science*, 59 (2012), 157–168
- [15] F. Tang, G. Chen, R. K. Brow, J. S. Volz, M. L. Koenigstein, *Materials*, 7 (2014), 6632–6645
- [16] A. M. Compagnoni, S. Rossi, XXII International Enamellers Congress, Nemčija (2012), 1–12
- [17] A. Majumdar, S. Jana, *Bull. Mater. Sci.*, 24 (2001), 69–77
- [18] A. S. Kassem, M. Z. Mostafa, M. F. Abadir, S. A. El Sherbiny, *Materials and Corrosion*, 61 (2010), 58–63
- [19] I. Pavlovska, K. Malnieks, G. Mezinskis, L. Bidermanis, M. Karpe, *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014) 206–210
- [20] C. A. Baldwin, D. P. Fedak, B. E. Devine, US Patent US 2007/0265154 A1, 2007
- [21] C. A. Baldwin, D. P. Fedak, B. E. Devine, US Patent 7,763,557 B2, 2010
- [22] R. O. Knoepfel, J. D. Waters, EU Patent 1 230 183 B1, 2010
- [23] A. Zucchelli, G. Minak, D. Ghelli, *International Journal of Impact Engineering*, 37 (2010), 673–684
- [24] S. Rossi, N. Parziani, C. Zanella, *Wear*, 323–333 (2015), 702–709
- [25] M. Collins, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 87 (2009), 4
- [26] K. A. Bordashev, B. A. Pevzner, V. A. Shchegolev, *Glass and Ceramics*, 54 (1997), 5–6
- [27] H. J. Kim, S. O. Ryu, S. Kim, H. T. Kim, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 10 (2009), 13–17
- [28] D. Jacobs, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 109–116
- [29] A. Andrews, S. Pagliuca, W. Faust, Porcelain (vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes: The Preparation, Application and Properties of Enamels. Tipografia commerciale, 2010
- [30] M. Hložek, T. Trojek, B. Komoroczy, R. Prokeš, *Radiation Physics and Chemistry*, 137 (2017), 243–247
- [31] P. Pöschmann, Email und Emailliertechnik. Nemčija, 1986
- [32] J. Grünwald, Abhandlungen aus der Eisenmail- und Verzinnungstechnik. F. Stoll jr. Leipzig, Nemčija, 1910
- [33] A. Harabi, F. Guerfa, E. Harabi, M. Benhassine, L. Foughali, S. Zaiou, *Materials Science and Engineering*, 65 (2016), 33–42
- [34] L. Stuckert, Die Emailfabrikation, Ein Lehr- und Handbuch für die Emailindustrie. Nemčija, 1941
- [35] C. Özkul, E. Ciftci, S. Tokel, M. Savas, *Journal of Geochemical Exploration*, 173 (2017), 31–51
- [36] D. Fraga, T. S. Lyubenova, R. Marti, I. Calvet, E. Barrachina, J. B. Carda, *Solar Energy*, 147 (2017), 1–7
- [37] Worrall, W., E., Clays and Ceramic Raw Materials, London, 1975
- [38] I. Pavlovska, K. Malnieks, G. Mezinskis, L. Bidermanis, M. Karpe, *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014), 206–210
- [39] K. Hornby, S. R. Ricketts, C. J. Philpotts, A. Joiner, B. Schemehorn, R. Willson, *Journal of Dentistry*, (2014), 39–45
- [40] R. L. Dumitrache, I. Teoreanu, *Science Bulletin*, 68 (2006), 3–16
- [41] H. Rinkes, J. Werner, US Patent 4,246,432, 1981
- [42] A. M. Compagnoni, R. Ferrari, XIX International Enamellers Congress, Italija, 2001
- [43] V. Schelling, A. Schriener, H. Triptrap, US Patent 6,270,854 B1, 2001
- [44] H. Schittenhelm, US Patent 5,145,804, 1992
- [45] M. Hidekuni, N. Satoshi, EU Patent 2 065 482 A1, 2008
- [46] O. Shalydina, L. Bragina, M. Kuryakin, *Chemical Technology*, 4 (2012), 435–441
- [47] C. Wick, R. F. Veilleux, Porcelain Enamel Institute, 1985
- [48] H. Kyri, Handbuch für Bayer Email, *Bayer Rickmann GmbH*, 1973

- [49] P. Gao, S. Cao, J. Li, Z. Yang, Y. Guo, Y. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 684 (2016), 188–194
- [50] S. Rossi, L. Bergamo, V. Fontanari, *Materials and Design*, 132 (2017), 129–137
- [51] A. M. Compagnoni, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 29–40
- [52] Y. Bao, D. T. Gawne, J. Gao, T. Zhang, B. D. Cuenca, A. Alberdi, *Surface & Coatings Technology*, 232 (2013), 150–158
- [53] Q. Sun, W. Jiang, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 53–66
- [54] E. Denes, J. Gergely, O. Szabados, B. Verő, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 273–281
- [55] E. R. Fabian, B. Verő, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 293–304
- [56] M. Chen, W. Li, M. Shen, S. Zhu, F. Wang, *Corrosion Science*, 82 (2014), 316–327
- [57] B. Heid, G. H. Frischat, P. Hellmold, XXI International Enamellers Congress, Kitajska, (2008), 67–74
- [58] M. Britchi, M. Olteanu, N. Ene, N. Stanica, *Journal of Biomimetics, Biomaterials & Tissue Engineering*, 13 (2012), 19–30
- [59] G. Herting, W. I. Odnevall, C. Leygraf, *J. Environ. Monit.*, 10 (2008), 1092–1098