

## БЕЗБОРНІ ГРУНТОВІ ЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Досліджено можливість використання склооснови базової системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  для одержання безфтористих безборних ґрунтових покриттів. Встановлено оптимальну концентрацію оксиду зчеплення (CoO) в розроблених складах емалей. Визначено вплив суспендуючих матеріалів на характеристики ґрунтових емалевих покриттів та встановлено їх раціональну кількість. Одержані безфтористі безборні ґрунтові покриття можуть бути рекомендовані до виробничих випробувань з метою їх використання при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.

Для одержання доброякісних емалевих покриттів ґрунтові емалі повинні задовольняти наступні вимоги: забезпечувати хорошу міцність зчеплення емалевого шару з металом, добре розчиняти оксиди заліза, що утворилися в процесі випалу ґрунтових покриттів, сприяти присутності в розплаві заліза у вигляді двовалентних іонів, мати поверхневий натяг і в'язкість, щоб добре розтікатися, змочувати окислений метал і сприяти виходу газів, мати незначну товщину випаленого покриття [1].

Щоб задовольнити всі ці вимоги, ґрунтові емалі повинні володіти визначеними фізико-хімічними властивостями, які залежать в основному від їх хімічного складу. Одним із складових компонентів ґрунтових покриттів є борний ангідрид [2]. Борні ґрунтові емалі, у порівнянні з безборними мають нижчу температуру варіння, а значить рівномірно розтікаються та добре змочують поверхню металу, мало схильні до кристалізації, добре розчиняють оксиди заліза, підвищують кислотність силікатного розплаву. Відсутність у складах емалей борного ангідриду навпаки призводить до збільшення температури варіння (і як результат до втрати легких компонентів шихти), поверхневого натягу та в'язкості розплавів.

Безборні ж емалі на практиці рідко використовувались тільки сумісно з боровмісними, хоча і забезпечують добру міцність зчеплення покриттів при незначному вмісті високовартісних оксидів кобальту і нікелю та мають підвищену хімічну стійкість. Застосування безборних ґрунтових емалей обмежується їх значною в'язкістю та низькою змочувальною здатністю розплавів, високою розчинністю оксидів заліза в їх

розплаві та схильністю до утворення точкових прогарів “мідна голова”, а також в багатьох випадках потребують спеціальних режимів для їх виготовлення [2] та додаткового оброблення поверхні сталі перед їх нанесенням (нікелювання). В зв'язку з зазначеним безборні ґрунтові емалі майже повністю витіснені з виробництва сталевих емальованих виробів господарчо-побутового та технічного призначення.

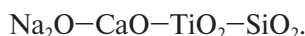
В той же час, висока корозійна активність до металу безборних ґрунтових емалей приваблює науковців до подальшого їх вивчення з метою розробки нових складів бездефектних безборних ґрунтових покриттів. Це, однак, є надзвичайно складною задачею.

В свою чергу, розробка безфтористих безборних ґрунтових покриттів дозволить знизити матеріальні витрати на сировинні матеріали, виключити вилуговування борного ангідриду з емалевих покриттів, підвищити їх хімічну стійкість, а також знизити забруднення повітряного басейну підприємства токсичними речовинами (лужними метаборатами і сполуками фтору, що виділяються при плавці емалей), а тому є актуальною і необхідною.

З літератури [3] відомо, що за допомогою млинових добавок значною мірою можна регулювати властивості безборних емалевих покриттів. Кращими добавками, які сприяють зменшенню кількості прогарів і покращують якість покриттів є: хромомagneзитовий і магнезитовий порошки, пісок, карбонат літію та ін.

Причиною прогарів з електрохімічної точки зору [3], може бути сталь, яка є неоднорідною і являє собою багатоелектродний елемент з різною швидкістю корозії в кожній точці. Не-

рівномірне окиснення сталльної поверхні призводить до пересичення ґрунтового шару оксидами заліза, недостатнього їх диспергування в емалі, кристалізації покриття і появи прогарів. Окрім вказаного, також відомо [3], що якість ґрунтового покриття значною мірою залежить і від кислотності емалевого розплаву, чим вища кислотність, тим менше виділяється із зони контакту «сталь–емаль» газової фази і слабкіше спучується емаль. Менш кислі емалі частіше дають прогари і містять залізо переважно вищого ступеня окиснення. З підвищенням кислотності збільшується в емалі частка закисного заліза (FeO) і зменшується кількість окисного (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Одночасно підвищується і якість ґрунтового покриття. Кислотність не завжди варто підвищувати введенням до складу емалі В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і SiO<sub>2</sub>. Дослідження показали, що кислотність емалевих стекл можна значно підвищити введенням фтору, оксидів кальцію і магнію та ін. Але використання фтору небажане з екологічної точки зору, отже в якості склооснови можна спробувати використати систему типу:



У вищезазначеному секторі досліджень раніше було встановлено [4] можливість склоутворення в малотитанистій системі Na<sub>2</sub>O–CaO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> в перегінах з постійним вмістом 5,0 та 10,0 мас.% CaO. Встановлено, що в області складів, яка обмежена наступними концентраціями компонентів: SiO<sub>2</sub> 55–75, TiO<sub>2</sub> 0–15, Na<sub>2</sub>O 15–35, CaO 5 та 10% утворюються стекла, що мають різну схильність до кристалізації при вторинному термообробленні [4]. Визначені також основні властивості одержаних склооснов. Останні, на нашу думку, можуть бути використані як базові для синтезу безфтористих безборних ґрунтових склопокриттів для сталевих виробів.

В зв'язку з цим у наданій роботі нами було зроблено пробні помели дослідних безборних фрит з необхідними млиновими добавками, які позитивно впливають на характеристики ґрунтових покриттів. Крім цього, для дослідних емалей були визначені і проаналізовані основні властивості, а результатом їх аналізу є вибір базової склооснови, яка включає, мас. %: 61,25 SiO<sub>2</sub>; 6,25 TiO<sub>2</sub>; 27,5 Na<sub>2</sub>O; 5,0 CaO та має наступні характеристики: температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) – 110,2·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>; тем-

пературу початку розм'якшення (ТПР) – 570<sup>0</sup>С; в'язкість (lnh) – 5,2; поверхневий натяг (σ) – 303,2·10<sup>-3</sup> Н/м.

Для одержання ґрунтових покриттів до складу вихідної емалі вводили також оксиди зчеплення (CoO та NiO) понад 100 мас.% відповідно до симплекс-решітчастого плану експерименту (рис. 1, табл. 1).

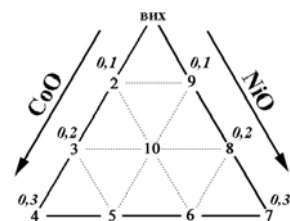


Рис. 1. Симплекс-решітчастий план експерименту

Шихти готували з наступних сировинних матеріалів: кварцового піску, діоксиду титану, соди кальцинованої, крейди, оксидів кобальту та нікелю. Дослідні емалі плавили в інтервалі температур 1260–1280<sup>0</sup>С протягом 60–70 хв. Шихти оплавлялись рівномірно, нитка готового розплаву була, гладкою, блискучою та еластичною. Одержали різні за кольором фрити, а саме – від слабозаглушеного білого до фіолетового по лінії кобальту та коричневі різної насиченості по лінії нікелю.

В складах шлікерних мас використовували лише часів'ярську глину (6,0 мас.ч.). Оптимальна кількість оксидів зчеплення у складах емалей наведена в табл. 1.

Слід відмітити, що дослідні шлікери нерівномірно розподілялись по поверхні зразка, зтікали, утворюючи полоси, що є характерним для безборних ґрунтів [2]. Характеристики ґрунтових покриттів наведені в табл. 2 та на рис. 2.

З отриманих результатів (табл. 2, рис. 2) можна зробити висновок, що за технологічними і економічними показниками особливої уваги заслуговує склад № 2 (лише 0,1 мас.ч. CoO). Вказане покриття витримує найбільшу роботу удару – 2,5 Дж [5], однак має небажану кількість прогарів (5%). Характерним є те, що при збільшенні концентрації CoO у складі емалі кількість прогарів на покритті значно зменшується до 0,5%, а з вмістом NiO цей показник становить 0,1–0,2%. Незважаючи на тугоплавкість оксиду нікелю (Т<sub>пл.</sub> 990<sup>0</sup>С), покриття з його вмістом мають набагато нижчий показник

Таблиця 1

Вміст оксидів зчеплення у складі дослідних емалей, мас.ч.

Оксид зчеплення	Номери емалей									
	1(вих.)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CoO	–	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	–	–	–	0,1
NiO	–	–	–	–	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1

Характеристики дослідних ґрунтових покриттів

№ емалі відповідно табл. 1	Характеристика покриття	Міцність зчеплення, Дж	Кількість прогарів, %
1 (вих.)	Світло-сірого кольору, щільне, гладке, без уколів та прогарів, але незадовільна міцність зчеплення емалі з металом.	0,3	0
2	Сіро-блакитного кольору, присутні поодинокі дрібні уколи має порівняно велику площу прогарів, однак, це покриття в окремих місцях має щільний, гладкий склошар і найкращу міцність зчеплення при мінімальній кількості CoO (0,1 мас.ч.).	2,5	5
3	Сіро-блакитного кольору, щільне, гладке, менша кількість прогарів, але і дещо нижча міцність зчеплення.	2,3	1
4	Світло-синього кольору, відмічаються дрібні уколи і зовсім мало прогарів та відносно хороша міцність зчеплення.	2,4	0,5
5	Темно-сірого кольору, відмічаються дрібні уколи та відносно хороша міцність зчеплення.	2,4	1,5
6	Сірого кольору, щільне, гладке, добре оплавлена емаль, мінімальна кількість прогарів, але недостатня міцність зчеплення.	1,3	0,5
7	Покриття кофейного кольору, рівне, гладке, блискуче, без прогарів, незадовільна міцність зчеплення.	0,72	0
8	Покриття кофейного кольору, рівне, гладке, блискуче, майже без прогарів, низький показник міцності зчеплення.	0,9	0,2
9	Світло-кофейного кольору, рівне, гладке, блискуче, майже без прогарів, низький показник міцності зчеплення.	1,2	0,1
10	Сірого кольору з синім відтінком, майже без прогарів, недостатня міцність зчеплення.	1,7	0,1

міцності зчеплення, бо до складу дослідних емалей входить мізерна кількість NiO в порівнянні з використанням його в умовах виробництва (0,5–1,8 мас.%) [2].

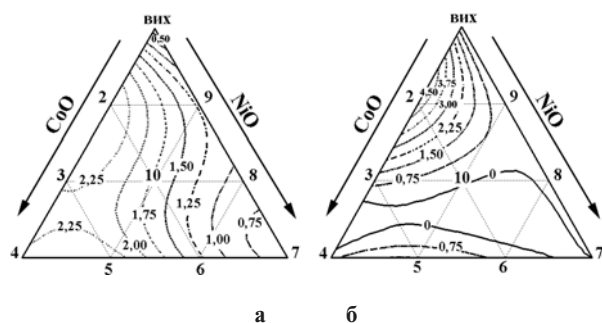


Рис. 2. а – міцність зчеплення емалі з металом (Дж) та б – кількість прогарів (%), в залежності від вмісту оксидів зчеплення

Тому подальші дослідження будемо здійснювати на базі емалі № 2, до складу якої входить найменша кількість CoO (0,1 мас.ч.), а покриття на її основі крім високої міцності зчеплення (2,5 Дж) має також і щільний, гладкий склошар на більшій поверхні зразка.

Аналізуючи отримані дані і результати попередніх досліджень [6,7] з метою зменшення кількості прогарів на покритті, нами заплановано дослідити вплив суспендуючих матеріалів, хімічний склад яких наданий в табл. 3, а для покращення покривної здатності шлікерів до їх складу ввести сульфат заліза, борну кислоту та оксид кальцію (табл. 4).

Вказані матеріали (табл. 3) використовували в кількості від 6,0 до 15,0 мас.ч. на 100 мас.ч. фрити.

Таблиця 3

Хімічний склад суспендуючих матеріалів, мас.% [8]

Назва матеріалу	Найменування оксидів										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	В.П.П.	Σ
Глина часів'ярського родовища (Ч-1) (Донецька обл.)	54,31	31,50	0,81	1,16	0,81	0,48	2,4	0,6	0,05	7,88	100,0
Глина Полозького родовища ПЛГ-2 (Запорізька обл.)	56,04	30,35	1,13	1,4	0,98	0,3	0,36	0,07	0,23	9,14	100,0
Червоно-бура глина (Ново-Олександрівка, Дніпропетровська обл.)	57,98	13,75	0,77	5,17	5,48	2,57	2,0	0,79	–	11,49	100,0
Суглинок (Ново-Олександрівка, Дніпропетровська обл.)	76,54	7,03	0,63	2,97	3,16	1,42	1,64	0,84	0,06	5,71	100,0

Рецепти помелів дослідної емалі, мас.ч.

№ помелу	Матеріали							
	Фрита №2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	CaO	часів'ярська глина	полозька глина ПЛГ-2	червоно-бура глина	суглинок
11	100,0	0,2	0,5	0,03	6,0	—	—	—
12	100,0	0,2	0,5	0,03	9,0	—	—	—
13	100,0	0,2	0,5	0,03	12,0	—	—	—
14	100,0	0,2	0,5	0,03	15,0	—	—	—
15	100,0	0,2	0,5	0,03	—	6,0	—	—
16	100,0	0,2	0,5	0,03	—	9,0	—	—
17	100,0	0,2	0,5	0,03	—	12,0	—	—
18	100,0	0,2	0,5	0,03	—	15,0	—	—
19	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	6,0	—
20	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	9,0	—
21	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	12,0	—
22	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	15,0	—
23	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	—	6,0
24	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	—	9,0
25	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	—	12,0
26	100,0	0,2	0,5	0,03	—	—	—	15,0

Аналіз якості ґрунтових покриттів з різними суспендуючими матеріалами свідчить про те, що міцність зчеплення емалей з металом змінюється незначно (рис. 3), кращими досліджуваними глинами є часів'ярська та ПЛГ-2, міцність зчеплення цих покриттів знаходиться в межах 1,9–2,2 Дж. Найстабільнішими показниками міцності зчеплення характеризуються покриття з часів'ярською глиною (2,0–2,1 Дж), причому при всіх досліджуваних концентраціях (табл. 4, рис. 3). Зі збільшенням у складі шлікеру вмісту червоно-бурої глини цей показник знижується з 2,0 до 1,6 Дж, а для суглинку – з 2,0 до 1,8 Дж. Це можна пояснити підвищенням вмістом у червоно-бурій глині та суглинку, оксидів кремнію, заліза, кальцію та магнію, що сприяє погіршенню вказаних основних характеристик покриттів. Щодо прогарів (рис. 4), слід відмітити зменшення їх кількості при підвищенні вмісту в емалевих шлікерах таких суспендуючих речовин, як положька і часів'ярська глини, та деякою мірою (до 10,0 мас.ч.) червоно-бурої глини. Дія суглинку на цю характеристику зворотна, так як при максимальному його вмісту кількість прогарів значно зростає і сягає 45%. Це можна пояснити відносно низькою концентрацією у складі суглинку оксиду алюмінію (T<sub>пл</sub>=2050°C) [2].

Як показують результати досліджень, для покращення якості безфтористих безборних ґрунтових покриттів доцільно використовувати часів'ярську або положьку вогнетривкі глини в кількості по 9,0 мас.ч.

Таким чином, здійснені нами дослідження доводять можливість одержання якісних безфто-

рих безборних ґрунтових покриттів на основі титано-кальцієвої емалі зі знизеним вмістом оксиду зчеплення (0,1 мас.ч. CoO). Розроблені ґрунтові емалі можуть бути рекомендовані для випробувань у виробничих умовах з метою їх використання при емалюванні сталевих виробів господарчо-побутового призначення.



Рис. 3. Залежність міцності зчеплення (Дж) ґрунтових покриттів від вмісту суспендуючих матеріалів

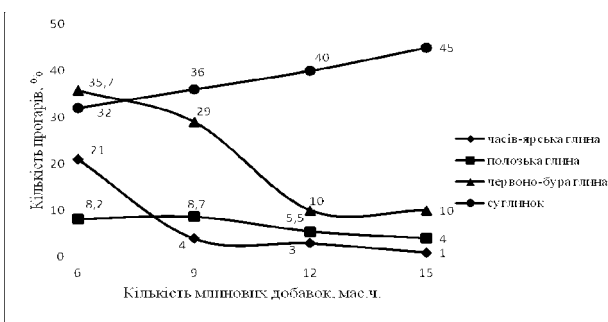


Рис. 4. Залежність кількості прогарів (%) ґрунтових покриттів від вмісту суспендуючих матеріалів

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технология* эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / Под. ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТПУ "ХПИ",; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. *Петцольд А.* Эмаль. – М.: Гос. Научн.-техн. изд-во лит-ры по чёрной и цветной металлургии, 1958. – 512 с.
3. *Малоборные* эмали: сборник / Отв. ред. Ю.Д. Баринов. – Днепропетровский хим.-техн. ин-т им. Ф.Э. Дзержинского. – Изд-во «Картя молдовеняско», Кишинёв, 1968. – 146 с.
4. *Дослідження* склоутворення та властивостей стекел в малогітанистій області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  / Я.І. Білий, К.В. Худомака, Н. А. Мінакова, Р.І. Кислична // *Вопр. хімії і хім. технології.* – Днепропетровск. – 2012. – № 5 – С.162-165.
5. *ДСТУ 3276-95.* Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия. – Введ. 1997-01-01. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 24 с.
6. *Вдосконалення* властивостей безборних ґрунтових емалей для сталі / В.О. Литвиненко, Т.І. Нагорна, Р.І. Кислична, Я.І. Білий // *Хімія і сучасні технології: тези допов. V Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та молод. вчених.* – Дніпропетровськ. – 2011. – Т.І. – С.314.
7. *Дослідження* впливу природи глинистих матеріалів на властивості і якість безборних ґрунтових покриттів / Сідак В.О., Науменко С.Ю., Нагорна Т.І., Кислична Р.І., Білий Я.І. // *Хімія і сучасні технології: тези допов. VI Міжнар. наук.-техн. конф. студ., аспір. та молод. вчених.* – Дніпропетровськ. – 2013. – Т.ІІ. – С.179.
8. *Каолины* Украины. Справочник / Ред. Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наук. думка, 1982. – 368 с.

Надійшла до редакції 30.08.2013