

УДК 666.293.52:66.018

## СТОЙКИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛИ

Елисеев С.Ю., к.х.н., \*Родцевич С.П., \*Тавгень В.В., к.т.н.,  
\*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

*Рассмотрены некоторые свойства перспективной титансодержащей боросиликатной системы, используемой как защитное и декоративное покрытие для стали. Рассмотрено влияние соотношения оксидов бора и щелочных металлов, а также полищелочного эффекта на такие свойства покрытия, как химическая устойчивость, блеск, растекаемость.*

Одним из направлений повышения надежности аварийно-спасательной техники является антикоррозионная обработка специальных агрегатов машин, работающих в условиях воздействия различных агрессивных сред. Особенно актуальна в этом плане защита водопенных коммуникаций пожарной автоцистерны. Одним из способов защиты емкости для пенообразователя может являться эмалирование. Представляется перспективным использование титансодержащей боросиликатной системы, используемой как защитное и декоративное покрытие для стали.

Создание химически устойчивых, легкоплавких, декоративных покрытий для стали по-прежнему актуально. В настоящее время к стеклоэмалевым покрытиям предъявляются жесткие требования по ограничению миграции компонентов покрытия в контактирующие с ними растворы. Известные эмали не соответствуют возросшим требованиям, кроме того, содержат значительное количество дефицитного борсодержащего сырья.

Исходные стекла для эмалей многокомпонентные. Однако при выборе компонентов покровных эмалей для пищевой посуды существуют значительные ограничения по использованию многих элементов, благоприятно влияющих на технологические свойства покрытий, но не допустимых к применению по своим токсичным свойствам. Это, безусловно, усложняет решение поставленной задачи. Только в СССР было разработано несколько десятков составов покровных эмалей (например, в ГОСТ 24405-80 содержится описание составов 14 покровных эмалей). За рубежом [1] в состав легкоплавких эмалей часто вводят BaO, ZnO, PbO и другие токсичные соединения. По требованию санитарных норм, в СССР, а теперь в Белоруссии, наличие подобных веществ в составе покровных эмалей недопустимо. Отечественные легкоплавкие эмали содержат большие количества оксидов щелочных, щелочноземельных элементов, а также  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , и др (пат. РФ 94029961, а.с. СССР 1615160).

Все приведенные эмали имеют температуру обжига 720-870 °С, достаточно хороший блеск и растекаемость. Однако один из главных недостатков та-

ких эмалей – присутствие в составе больших количеств соединений бора и, как следствие, их невысокая химическая стойкость.

Используемая в настоящее время для эмалирования стали эмаль ЭСП-140 (ГОСТ 24405-80) обладает хорошими физико-химическими свойствами, но температура ее обжига составляет 840-860<sup>0</sup>С. Кроме того, она характеризуется значительной чувствительностью к небольшим изменениям технологических параметров варки фритты и состава шихтных материалов, что может приводить к снижению химической стойкости эмали и изменению ее декоративных свойств. Применение более легкоплавкой и коррозионно-стойкой эмали может дать значительный экономический эффект.

Учитывая все это сейчас особенно актуально создание легкоплавких, малоборных эмалей.

Проведенный патентный поиск показал, что перспективной является боросиликатная система с добавками оксидов щелочных и щелочноземельных элементов, титана, циркония.

Данная работа предпринята для разработки состава малоборной покровной эмали для стали. Эта эмаль должна отвечать всем требованиям ГОСТ 24788-2001 и СанПиН 13-3 РБ 01 по технологическим свойствам, а миграция ионов бора и фтора в кипящий раствор 4%-ной уксусной кислоты не должна превышать 0,5 мг/л.

Варку стекол для эмалей проводили в лабораторной электрической печи с силитовыми нагревателями в кварцевых тиглях вместимостью 1 л при температуре 1300 - 1320 °С в течение 25 - 30 мин с последующей выработкой путем грануляции в воде. Приготовление шликеров, нанесение эмали на образцы и обжиг покрытий осуществляли по технологии, принятой при эмалировании металлов [2].

Кристаллизационную способность, ТКЛР, температуру начала размягчения стекол определяли по общепринятым методикам [3], способность стекол образовывать покрытия — градиентным методом, химическую стойкость (водо- и кислотостойкость) — зерновым методом

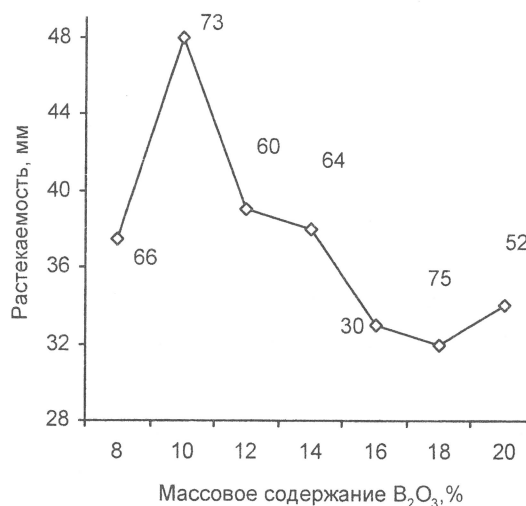


Рис. 1. Зависимость растекаемости расплавленной эмали от количества оксида бора в составе эмали.

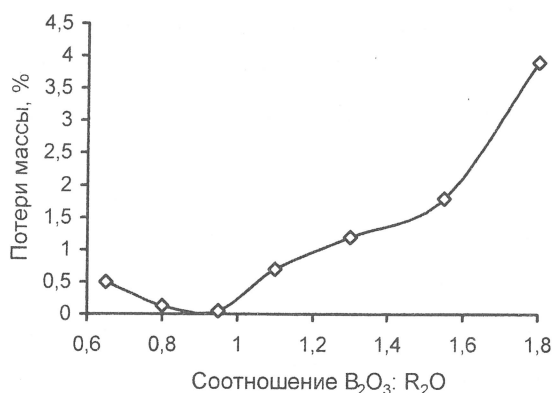


Рис. 2. Зависимость потери массы зерна, при испытании химической стойкости к 4% уксусной кислоте, от соотношения количества оксида бора к количеству щелочных оксидов в составе эмали.

Повышение количества оксида бора в составе стекла (за счет  $SiO_2$  и/или  $TiO_2$ ,  $R_2O$ ) ведет к уменьшению химической стойкости стекла и коррозионной стойкости покрытия и, соответственно, к возрастанию количества ионов бора мигрирующих с эмалированных покрытий. Увеличение количества оксида бора в составе стекла не столь однозначно влияет на технологические свойства покрытий из этих стекол. Так, увеличение массового содержания  $B_2O_3$  с 8 до 10 % повышает растекаемость практически на 10 единиц, а дальнейшее увеличение содержания  $B_2O_3$  до 18 % последовательно снижает растекаемость на 16,5 мм, увеличение содержания  $B_2O_3$  с 18 до 20 % снова повышает растекаемость на 2,5 мм.

Точно так же неоднозначно ведет себя такой параметр покрытия, как блеск. Первоначально он возрастает, затем последовательно уменьшается и снова растет. Это может быть связано с тем, что при избытке оксида бора снижается вязкость расплава и создаются условия для роста кристаллов рутила, превышающих оптимальный размер (рентгенофазовый анализ стекол подвергшихся термообработке при  $730^\circ C$ , показал наличие кристаллической фазы – рутила и незначительного количества анатаза).

Попытка улучшения эксплуатационных свойств покрытия за счет усложнения состава стекла не оправдалась. Введение в состав стекла  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  за счет  $TiO_2$  и/или  $B_2O_3$  приводит к повышению температуры обжига эмали, к снижению ее химической стойкости; растекаемость эмали и блеск покрытия ухудшаются. Поэтому мы отказались от введения в оптимальный, по нашему мнению, состав оксидов кальция, магния, циркония.

по ГОСТ 10134.0-82 - ГОСТ 10134.2-82, коррозионную стойкость покрытия — по ГОСТ 24788-2001, растекаемость — по ГОСТ 24405-80.

Соединения бора являются хорошими плавнями, снижающими температуру варки стекла и обжига эмали. Нами исследовано влияние оксида бора на химическую стойкость стекол и технологические свойства покрытий на их основе. Особое внимание обращено на влияние соотношения оксидов бора и щелочных металлов на свойства покрытия.

Оксиды щелочных металлов значительно уменьшают температуру обжига и увеличивают ТКЛР эмали, но, как и оксид бора, снижают химическую стойкость эмали. Было исследовано влияние на плавкость и химическую стойкость эмали совместного введения щелочных оксидов и оксида бора. Если их вводить один за счет другого, положительный результат не достигается. Но, если их вводить совместно (например, за счет  $\text{SiO}_2$ ) и в определенной пропорции, то даже значительные количества обоих компонентов не окажут отрицательного влияния на химическую стойкость покрытия.

Известно [4], что при определенном соотношении щелочных ионов и оксида бора ион бора может переходить из тройной координации в четверную и, соответственно, создавать более жесткую структурную сетку стекла. Действительно, как показали опыты (рис 2), наибольшей стойкостью к раствору уксусной кислоты характеризуются стекла с соотношением  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R}_2\text{O}$  —  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ), близким к единице.

Щелочные оксиды надо вводить не в виде одного оксида, а в виде комбинации оксидов (полищелочной эффект). Например,  $\text{Na}_2\text{O}$  заменяли на  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ . Этим можно добиться повышения химической стойкости эмали (присутствие оксида лития особенно благоприятно влияет на химическую стойкость эмали). При исследовании титаноборосиликатной эмали установлено, что при соотношении щелочных оксидов  $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O}$ , равном 3 : 2 : 1, эмаль обладает максимальной химической стойкостью. При этом замена соотношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O}$  на  $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$  или какое-либо иное соотношение, уменьшение количества  $\text{Li}_2\text{O}$  в тройном соотношении приводят к резкому снижению блеска и химической стойкости эмали (при постоянном содержании суммы щелочных оксидов).

В результате проведенных исследований разработана малоборная химически стойкая бежевая покровная эмаль для стали, имеющая температуру обжига 760 - 800°C, растекаемость — 47,5 мм, ТКЛР в интервале температур 20 - 400 °C —  $94,2 \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup>, температуру начала размягчения — 515 °C, химическую стойкость к 4%-ной уксусной кислоте (потери массы зерна) — 0,05 %. Миграция ионов бора в уксуснокислую, и фтора в водную вытяжки отсутствует [5].

Эмаль прошла промышленные испытания на Борисовском заводе "Красный металлист".

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петцольд А., Пешман Г. Эмаль и эмалирование. — М. : Металлургия, 1990. — 576 с.
2. Эмалирование металлических изделий. — Л.: Машиностроение, 1972. — 495 с.

3. Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат. – 1970. – 512 с.
4. Жданов С.П. О возможностях расчета содержания тетраэдрического бора в натриево-боросиликатных стеклах из их состава. // ДАН СССР.– 1974.–Т. 217, №3. – С. 581-584.
5. Патент РБ № 5627. Эмаль для стали / С.П.Родцевич, С.Ю. Елисеев, В.В.Тавгень.