

**РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЭМАЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ  
С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

**В.Ю. Боровой**

Научный руководитель – профессор О.В. Казьмина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Эмалирование металлов – широко распространенный способ защиты металлических изделий от коррозии и придания им определенных эксплуатационных и эстетико-потребительских свойств. В настоящее время устойчивость стекловидного покрытия ряда изделий оказывается недостаточной, например, имеются сведения об относительно низкой химической стойкости белых эмалей, которая проявляется в трудности удаления налета с белого покрытия без применения средств бытовой химии в процессе эксплуатации. В связи с этим в производстве эмалированных изделий наблюдается тенденция к применению эмалей с повышенной химической устойчивостью [1]. В частности, на рынке современных эмалированных ванн востребованы ванны, имеющие стекловидное покрытие устойчивое к воздействию современных чистящих средств.

Цель данного исследования заключалась в разработке состава белой покровной эмали с повышенной кислотостойкостью, без снижения стойкости к щелочам, для чугунных ванн.

В настоящее время для эмалирования стали и чугуна на практике чаще всего используют белые легкоплавкие эмали на основе Al–B–Si системы с добавлением оксидов титана, фосфора и щелочных металлов [2]. Такие эмали являются низко кремнеземистыми, содержание SiO<sub>2</sub> в них не превышает 26 мас. %, имеют повышенное содержание оксида бора (до 19 %) и содержат в составе фтор, который выступает в роли глушителя стекла и плавя, снижающего температуру плавления. Известно, что частичная замена ( $\leq 4$  %) SiO<sub>2</sub> на TiO<sub>2</sub>, также несколько повышает химическую устойчивость эмали за счет изоморфного встраивания Ti<sup>4+</sup> в кремнекислородную решетку стекла и увеличения его структурной прочности. При этом необходимо учитывать, что защитная кремнеземистая пленка не способна удерживать TiO<sub>2</sub> в значительных количествах и при концентрациях, превышающих оптимальную, существенного влияния на химическую стойкость стекол не оказывает [3].

Характеристики, которым должна отвечать разрабатываемая фритта и покрытие, следующие [3, 4]:

Растекаемость 60 ± 10 мм;

Коэффициент термического расширения 110 ± 10<sup>-7</sup> °C<sup>-1</sup>;

Химическая устойчивость не ниже класса А+;

Коэффициент диффузного расширения не менее 80 %.

При разработке химически стойкой эмали учитывали следующие известные факторы:

- высокая химическая стойкость эмали обеспечивается содержанием стеклообразователя (SiO<sub>2</sub>) не менее 30 – 45 мас. %;
- при содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве до 18 % химическая устойчивость повышается, свыше 20 % обычно падает;
- щелочные оксиды, в том числе фториды, понижают химическую стойкость стекол и эмалей;
- при замене оксида натрия на оксид калия, а тем более на оксид лития химическая устойчивость стекла повышается;
- при замене оксидов щелочных металлов на оксиды щелочноземельных металлов химическая устойчивость возрастает, оксид кальция повышает устойчивость эмали к щелочным растворам.

При разработке химически стойких эмалей руководствовались вышеизложенными требованиями, с учетом того, что должны быть сведены к минимуму дорогостоящие и токсичные компоненты. Уменьшение содержания оксидов бора и щелочных металлов при увеличении содержания оксидов кремния, алюминия и титана теоретически должно упрочнить кремнекислородный каркас стекла и тем самым повысить химическую стойкость эмали. При этом необходимо учитывать, что такая замена может негативно отразиться на технологических и эксплуатационных свойствах покрытия, таких как растекаемость, ТКЛР, белизна покрытия.

Для варки выбрано восемь составов, отличающихся по соотношениям оксидов и исходным материалам (таблица 1). Составы приготовлены из шихт с содержанием фтора 2–4 % сверх 100 %.

*Таблица 1*

*Химический состав проектируемых эмалей*

| № | Содержание оксидов, мас. % |                                |                               |                  |                   |                   |                  |     |                               |     |
|---|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----|-------------------------------|-----|
|   | SiO <sub>2</sub>           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | MgO | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | +F  |
| 1 | 40,5                       | 5,0                            | 17,5                          | -                | 14,0              | 2,0               | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 2 | 40,5                       | 5,0                            | 17,5                          | 3,4              | 8,4               | 4,2               | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 3 | 40,0                       | 6,0                            | 17,3                          | -                | 15,8              | -                 | 16,3             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 4 | 40,5                       | 5,0                            | 17,5                          | -                | 16,0              | -                 | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 5 | 40,5                       | 4,0                            | 17,5                          | -                | 17,0              | -                 | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 6 | 40,5                       | 3,0                            | 17,5                          | -                | 18,0              | -                 | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 7 | 40,5                       | 2,0                            | 17,5                          | -                | 19,0              | -                 | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |
| 8 | 40,5                       | 1,0                            | 17,5                          | -                | 20,0              | -                 | 16,5             | 1,5 | 3,0                           | 2,5 |

Экспериментально установлено (таблица 2), что максимальный класс стойкости имеет состав 9, который удовлетворяет требованиям всех ГОСТов, включая ISO 28706-1:2008. Коэффициент термического расширения также максимально близок к требуемому значению и составляет  $101,83 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Эмалевое покрытие, полученное на образце чугунной пластинки, не имеет видимых дефектов, но имеет кремовый оттенок.

Таблица 2

Результаты измерений основных свойств эмалей

| Состав | Коэффициент термического расширения (КТР) $\alpha \cdot 10^{-7}, 20 - 400 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | Растекаемость, мм | Химическая стойкость |               | Цвет покрытия             |
|--------|---|-------------------|----------------------|---------------|---------------------------|
|        |   |                   | ISO 28706-1:2008     | ГОСТ 52569-06 |                           |
| 1      | 96,00   | 48,20             | не соответствует     | 1,65          | Бело-серый                |
| 2      | 96,95   | 43,40             | не соответствует     | 2,10          | Белый с серым оттенком    |
| 3      | 98,28   | 37,30             | не соответствует     | 2,88          | Белый с кремовым оттенком |
| 4      | 91,69   | 39,50             | не соответствует     | 3,24          | Белый с кремовым оттенком |
| 5      | 93,42   | 44,40             | не соответствует     | 1,80          | Белый с кремовым оттенком |
| 6      | 93,42   | 39,10             | A+                   | 0,45          | Белый с серым оттенком    |
| 7      | 88,08   | 29,20             | A+                   | 0,35          | Белый с серым оттенком    |
| 8      | 88,89   | 31,80             | A                    | 0,59          | Белый с кремовым оттенком |
| 9      | 101,83  | 39,1              | AA                   | 1,28          | Белый с кремовым оттенком |
| 10     | 99,31   | 31,0              | A                    | 0,82          | Белый с бежевым оттенком  |

Известно, что на белизну титановой эмали оказывает влияние комплекс факторов, включая компонентный состав шихты, химический состав фритты, условия варки стекла и режима обжига, а также влияние координационного числа, которое будет иметь ион титана в структуре эмали [2, 5].

Для повышения белизны сварена фритта, в которой исходный оксид титана заменен на анатаз и исключен оксид кобальта. В ходе эксперимента удалось повысить белизну (рисунок), однако измерения коэффициента диффузного отражения (блескометр БФ – 60/60 фотоэлектрического типа) показали значение 78%, которое не соответствует заявленным требованиям.

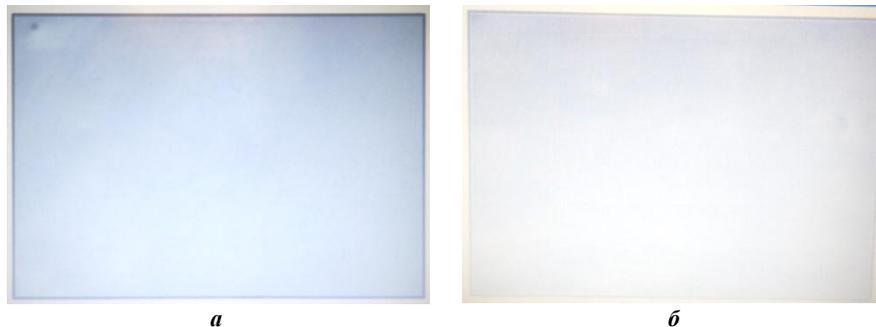


Рисунок. Оптические снимки покровной эмали состава 9  
а – с использованием рутила; б – с использованием анатаза

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения покровной эмали повышенной химической стойкости, но требуется проведение дополнительных исследований, направленных на повышение белизны эмалевых покрытий. С этой целью планируется установить влияние на белизну гранулометрического состава порошка эмали и определить оптимальный температурный режим обжига.

#### Литература

1. Варгин В.В. Эмалирование металлических изделий. – Л.: Машиностроение, 1972. – 496 с.
2. Минкевич Т.С., Тавень В.В., Родцевич С.П. Щелочные титаносиликатные стекла для белых стеклоэмалей с повышенной коррозионной стойкостью // Стекло и керамика. – 2005. – № 7. – С.31 – 33.
3. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
4. Рябов А.В., Яценко Е.А., Керимова В.В., Климов Л.В. Стеклоэмалевое однослойное покрытие для антикоррозионной защиты стальных изделий // Физика и химия стекла. – 2019. – № 1. – С. 97 – 100.
5. Родцевич С.П., Тавень В.В., Минкевич Т.С. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титаносодержащих стекол // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25 – 27.
6. Яценко Е.А. Особенности ресурсосберегающей технологии функциональных однослойных композиционных эмалевых покрытий для стали // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 1. – С. 54 – 69.