

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Боровой Виталий Юрьевич

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

E-mail: borovoy-1995@mail.ru

RATIONAL USE OF RAW MATERIALS FOR OBTAINING SILICATE ENAMEL WITH GIVEN PROPERTIES

Borovoy Vitaly Yurievich

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

Аннотация: в статье приведен обзор природных сырьевых материалов для синтеза силикатной титаносодержащих белых эмалей для чугуна. Проведенное исследование по получению эмалей с заданными характеристиками для чугуна из природных минералов позволяет снизить содержание синтетических добавок, при этом покрытие получается достаточно химически устойчивым и не теряет другие важные характеристики (КТР, растекаемость). Такой подход позволяет экономить более дорогое синтетическое сырье, а также создавать более качественный продукт.

Abstract: the article provides an overview of natural raw materials for the synthesis of silicate titanium-containing white enamels for cast iron. The conducted research on obtaining enamels with specified characteristics for cast iron from natural minerals allows reducing the content of synthetic additives, while the coating turns out to be sufficiently chemically stable and does not lose other important characteristics (CTE, spreadability). This approach allows you to save more expensive synthetic raw materials, as well as create a higher quality product.

Ключевые слова: коэффициент термического расширения, силикатные эмали, рациональное природопользование, химическая устойчивость, покрытие.

Keywords: thermal expansion coefficient, silicate enamels, environmental management, chemical resistance, coating.

Для получения белого силикатного покрытия для стальных и чугунных сантехнических изделий на практике чаще всего используют белые легкоплавкие эмали на основе $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ системы с добавлением оксидов титана, фосфора и щелочных металлов [1]. Такие эмали являются низко кремнеземистыми, содержание SiO_2 в них не превышает 52 мас. %, имеют повышенное содержание оксида бора (до 22 %) и содержат в составе фтор, который выступает в роли глушителя стекла и плавня, снижающего температуру плавления [2]. Частичная замена (≤ 4 %) SiO_2 на TiO_2 , также несколько повышает химическую устойчивость эмали за счет изоморфного встраивания Ti^{4+} в кремнекислородную решетку стекла и увеличения ее структурной прочности.

Сырьевые материалы для синтеза эмалей делят на две группы: материалы для введения стеклообразующих оксидов (кислотных, щелочных, амфотерных) и вспомогательные материалы (окислители, оксиды сцепления, глушители, красители). На производствах применяют материалы природного и синтетического происхождения. Природные материалы обычно содержат примеси, а синтетические имеют постоянный химический состав в пределах, предусмотренных соответствующими стандартами [3].

Сырьевые материалы всегда анализируются на содержание в них основного вещества и примесей, которые существенно влияют на свойства эмалей. Особое внимание следует обращать на примеси, которые могут окрашивать в нежелательный цвет белые эмали – оксиды хрома, железа, меди. Сырьевые материалы, содержащие такие примеси в больших количествах, нельзя применять для изготовления белых и титаносодержащих эмалей, но для изготовления грунтов они применяются. В таблице 1 приведен химический состав некоторых наиболее применяемых материалов.

Таблица 1 – Химический состав природных сырьевых компонентов

Сырье	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	п.п
Кварцевый песок	95,0–99,5	0–0,2	0,01–1,5	0,02–0,5	0,1–1,0	0,01–0,2	0,01–0,2	0,01–0,2
Полевые шпаты	61,5–75,0	–	11,0–22,4	0,15–2,9	0,6–2,8	0–0,8	7,0–18,3	–
Глина белая и каолины	44–57	0–1,9	23–40	0,2–2,3	0,2–4,3	0–0,6	0,4–1,0	6–14
Доломиты	0,7–7,9	–	0,3–1,4	0,3–0,4	25,0–32,7	17,4–21,1	–	–

Цель работы – получить покровную белую силикатную титаносодержащую эмаль с химической стойкую не менее класс А+, коэффициентом термического расширения $101 \pm 10 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$ и растекаемостью фритты не менее 40 мм на основе фритты с одним щелочным компонентом Na₂O.

При разработке химически стойкой эмали учитывали следующие известные факторы:

- высокая химическая стойкость эмали обеспечивается содержанием стеклообразователя (SiO₂) не менее 30–45 мас. %;
- при содержании В₂O₃ 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.

Для получения фритты был проведен подбор сырьевых материалов, химический состав которых приведен в таблице 2. Для введения фтористых соединений опробованы криолит, кремнефтористый натрий и плавиковый шпат.

Таблица 2 – Химический состав применяемых компонентов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	F
Природное сырье										
Песок	99,46	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-
Магнезит	-	-	95,46	-	-	-	-	-	-	-
Глинозем	-	98,74	-	-	-	-	-	-	-	-
Плавиковый шпат	-	-	-	-	-	-	-	771,59	-	48,3
Сода	-	-	-	58,17	-	-	-	-	-	-
Синтетическое сырье										
Селитра натриевая	-	-	-	36,42	-	-	-	-	-	-
Триполифосфат	-	-	-	41,92	-	-	-	-	57,6	-
Криолит	-	32,36	-	31,89	-	-	-	-	-	55,72
Гексафторосиликат натрия	31,36	-	-	32,34	-	-	-	-	-	58,80
Борная кислота	-	-	-	-	-	-	556,50	-	-	-
Селитра калиевая	-	-	-	-	46,52	-	-	-	-	-
Двуокись титана	-	-	-	-	-	96,70	-	-	-	-

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 [4; 5]. Это влияние отслеживалось по таким показателям как растекаемость, ТКЛР, белизна покрытия.

При проектировании составов химически стойкой белой эмали были выбраны составы, которые имеют постоянное содержание оксидов в масс, %: SiO_2 – 40,5; B_2O_3 – 17,5 и TiO_2 – 16,5, так как в данном соотношении эмаль показывает наиболее оптимальное значение по химической стойкости, КТР, растекаемости. При снижении количества в смеси щелочных оксидов K_2O , Li_2O и увеличения Na_2O химическая стойкость увеличивается.

Для варки выбрано 4 состава, отличающихся по соотношениям оксидов и исходным материалам (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Химический состав синтезируемых эмалей

№	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	K_2O	Na_2O	Li_2O	TiO_2	MgO	P_2O_5	+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	40,5	1,5	17,5	--	20,0	-	16,5	1,0	3,0	2,5
4	40,5	2,0	17,5	--	20,0	-	16,5	0,5	3,0	2,5

Экспериментально установлено (см. таблицу 4), что максимальный класс стойкости имеет состав 4, который удовлетворяет требованиям ISO 28706-1:2008. Коэффициент термического расширения также максимально близок к требуемому значению и составляет $101,83 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$ (см. рисунок). Значение коэффициента термического линейного расширения фритты проводили на dilatометре Dil 402 PC в интервале 20–400°C.

Таблица 4 – Результаты измерения основных свойств

Состав	Коэффициент термического расширения (КТР) $\alpha \times 10^{-7}$, $20-400^\circ\text{C}^{-1}$	Растекаемость, мм	Химическая стойкость	Цвет покрытия
			ISO28706 – 1:2008	
1	96,00	48,20	не соответствует	Бело-серый
2	96,95	43,40	не соответствует	Белый с серым оттенком
3	101,83	40,0	AA	Белый с кремовым оттенком
4	99,31	31,0	A	Белый с бежевым оттенком

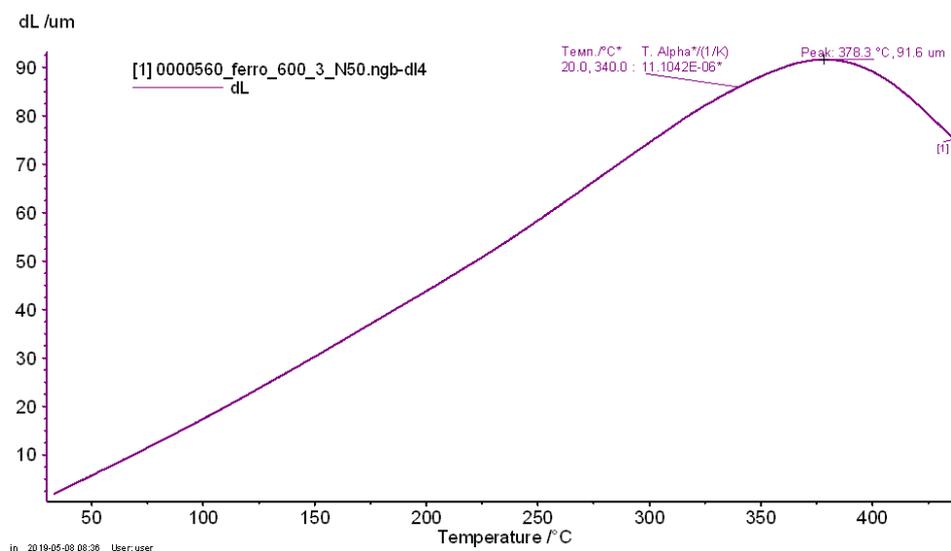


Рисунок – Дилатометрическая кривая эмали состава №3

Таким образом, в ходе исследования была получена белая силикатная титаносодержащая эмаль с химической стойкостью класса АА, КТР – $101,83 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$, растекаемостью – 39,1 мм, с одним щелочным компонентом Na_2O . Это позволяет снизить содержание модифицирующих оксидов с 3 до 1, так же замена Li_2O и K_2O на Na_2O позволяет экономить на более дорогих, редких синтетических компонентах при этом данное решение не приводит к ухудшению химической устойчивости.

Список литературы

1. Минкевич Т.С., Тавгень В.В., Родцевич С.П. Щелочные титаносиликатные стекла для белых стеклоэмалей с повышенной коррозионной стойкостью // Стекло и керамика. – 2005. – № 7. – С.31–33.
2. Izgagina, D.A., Uglinskikh, M.Y., Vlasova, S.G. Composition Development and Property Study of Alkali-Resistant Enamel for the Protection of Chemical Apparatus (2018) Glass and Ceramics, 75 (5-6), pp. 234–236.
3. Яценко Е.А. Особенности ресурсосберегающей технологии функциональных однослойных композиционных эмалевых покрытий для стали // Физика и химия стекла. – 2011. –Т. 37. – № 1. – С. 54–69.
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., Тавгень В.В., Минкевич Т.С. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титаносодержащих стекол // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25–27.