

**Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет»**

На правах рукописи

**БОРОВОЙ ВИТАЛИЙ ЮРЬЕВИЧ**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ БОРОСИЛИКАТНЫХ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭМАЛЕЙ С ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИНКА**

2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н., профессор Казьмина О.В.

Томск - 2024

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭМАЛЕЙ.....	10
1.1 Составы, структура, свойства и области применения функциональных стекловидных эмалей .....	10
1.1.1 Составы и структура боросиликатных эмалей.....	10
1.1.2 Функциональные свойства и области применения эмалей системы $R_2O - RO - Al_2O_3 - TiO_2 - B_2O_3 - SiO_2$ .....	13
1.2 Влияние оксида цинка на структуру и свойства силикатных и боросиликатных стекол.....	22
1.3 Антибактериальные свойства стекол и эмалей.....	26
1.4 Возможности совершенствования технологии силикатных эмалей и особенности эмалирования черных металлов.....	32
1.5 Постановка цели и задач исследования.....	43
2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ .....	45
2.1 Характеристика сырьевых материалов .....	45
2.1.1 Сырьевые материалы для получения функциональной боросиликатной эмали.....	45
2.1.2 Характеристика и подготовка металлической подложки.....	50
2.2 Методы исследования.....	55
2.2.1 Методы исследования технологических свойств фритты и физико-химических характеристик эмалевого покрытия .....	55
2.3 Методология работы и структурно-методическая схема исследований.....	64
3 РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ БЕЛОЙ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ БОРОСИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ ЧУГУННОЙ ПОДЛОЖКИ.....	66
3.1 Влияние химического состава фритты в системе $Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ на физико-химические свойства эмали .....	66

3.2 Разработка состава фритты повышенной химически стойкости и повышенной растекаемости.....	74
3.3 Исследование влияния оксида цинка на растекаемость и химическую стойкость эмали.....	81
3.4 Влияние термоактивации фритты на коэффициент диффузного отражения эмалевого покрытия.....	85
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....	91
4 ИНДУКЦИОННАЯ ВАРКА ФРИТТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКРАШЕННОЙ БОРОСИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ.....	92
4.1 Разработка состава химически стойкой боросиликатной фритты для эмалевого покрытия стальных труб .....	92
4.2 Интенсификация процесса стеклообразования боросиликатной фритты способом индукционного нагрева.....	101
4.3 Сравнительный анализ физико-химических свойств эмали на основе фритт, полученных разными способами .....	107
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 .....	111
5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БОРОСИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ.....	112
5.1 Состав и технология получения белой боросиликатной эмали с добавкой наноразмерных частиц оксида цинка .....	112
5.2 Оценка антибактериальных свойств эмалевого покрытия .....	118
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 .....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	129

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность исследования.**

Широко распространенная проблема коррозии металлов остается серьезной проблемой в различных отраслях промышленности, оказывая существенное влияние как на научные исследования, так и на бытовое применение. Эмалевые покрытия, относящиеся к системе  $R_2O-RO-Al_2O_3-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$ , имеют хорошие декоративные свойства, относительно низкую вязкость при температурах обжига, что делает их пригодными для широкого применения.

В тоже время повышение эксплуатационных характеристик эмалей, особенно для черных металлов, таких как чугун, остается актуальной задачей. Эмали для чугуна, который имеет более высокую пористость и более низкую теплопроводность по сравнению со сталью, должны не только обеспечивать химическую и термическую стойкость, но и обладать высокой растекаемостью. Поэтому исследования по разработке составов и технологий боросиликатных эмалей для черных металлов с улучшенными свойствами являются актуальными. Разработка новых видов силикатных эмалей с антибактериальными свойствами относится к решению актуальных проблем.

Учитывая энергоемкий характер производства эмалей, разработка энергосберегающих методов получения фритты также имеет важное значение. Один из многообещающих подходов к снижению энергопотребления при получении силикатного расплава является варка фритты в индукционной печи. Таким образом, как с научной, так и с практической точек зрения, разработка боросиликатных функциональных эмалей для изделий из черных металлов является актуальной областью исследований.

**Степень разработанности темы.** Существенный вклад в изучение силикатных эмалей внесли ученые научных школ НПИ (г. Новочеркасск), РХТУ (г. Москва), СПбГУПТД (г. Санкт-Петербург), представители концерна ООО Эмаль – Ставан (г. Екатеринбург), БГТУ (г. Минск) и др.. Несмотря на многочисленные исследования по эмалям, в том числе с применением оксида цинка, его влияние на

свойства эмалей такие как растекаемость, белизна изучены мало и практически отсутствуют данные по антибактериальным свойствам эмалевых покрытий.

**Объект исследования** – силикатная эмаль на основе  $R_2O-RO-Al_2O_3-TiO_2-B_2O_3-SiO_2$  системы с добавками оксида цинка для черных металлов.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы, протекающие при получении фритты, и процессы растекания фритты различных составов на металлической подложке.

**Цель работы** – разработка составов и технологии боросиликатных эмалей, обладающих улучшенными свойствами и антибактериальной способностью, в зависимости от количества введенного в состав оксида цинка и дисперсности его частиц.

**Задачи для достижения поставленной цели:**

1. Исследовать влияния оксида цинка на свойства фритт и эмалей для черных металлов;
2. Разработка составов фритт и технологии получения эмали, обладающей повышенной белизной, растекаемостью, химической стойкостью для чугунной подложки;
3. Исследование процесса варки фритты методом индукционного нагрева;
4. Разработать состав эмали для стальной подложки, обладающий антибактериальными свойствами.

**Научная новизна работы.**

1. Установлено, что введение в состав фритты системы  $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  оксида цинка до 4 мас. % приводит к повышению растекаемости фритты на 13 % за счет снижения вязкости, обеспечивает достаточную химическую стойкость покрытия (класс A+), усиливает склонность эмали к кристаллизации, снижая температуру кристаллизации на 33 °С, что повышает белизну покрытия на 5 % при предварительной термоактивации фритты (500 °С).
2. Установлено, что использование индукционной варки фритты системы  $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$  ускоряет процесс стеклообразования, что уменьшает продолжительность варки в среднем в два раза, по сравнению с варкой в фритты в

электрической печи, за счет интенсивной электродинамической циркуляции расплава в тигле, обеспечивающей быстрое плавление и выравнивание температуры по всему объему расплава.

3. Установлено, что введение в состав покровной фритты исследуемого состава эмали наноразмерных частиц ZnO (~ 50 нм) в количестве 0,5 % увеличивает значение показателя антибактериальной активности образца эмали по отношению к кишечной палочке (*E. coli*) в среднем в пять раз, по отношению к золотистому стафилококку (*St. aureus*) в шесть раз, по сравнению с образцом без ZnO, что обусловлено кратковременным обжигом эмали в течение 3 минут и высвобождением ионов цинка, генерирующих активные формы кислорода, губительные для бактерий.

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении новых данных по составам и способам получения боросиликатных эмалей с оксидом цинка по энергоэффективной технологии и придания покрытию антибактериальных свойств путем введения в состав шликера покровной эмали наночастиц ZnO с дополнительной обработкой ультразвуком.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Разработка составов белого эмалевого покрытия для чугуна с улучшенным комплексом свойств по химической стойкости, растекаемости и белизне.

2. Предложен способ получения фритты более энергоэффективным методом индукционного нагрева за счет сокращения продолжительности процесса тигельной варки в лабораторной печи в два раза и снижения потребления энергии в четыре раза по сравнению с тигельной варкой в лабораторной печи электрического нагрева.

3. Разработан состав, содержащий 44 % - SiO<sub>2</sub>, 16 % - TiO<sub>2</sub>, 15 % - Na<sub>2</sub>O, 12% - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 % - K<sub>2</sub>O, 4 % - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3 % - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% - MgO, с дополнительно введенным в состав покровной эмали 0,5 % наноразмерного ZnO, для получения белой эмали на стальных изделиях с антибактериальным действием по отношению к грамположительным (*St. Aureus*) и грамотрицательным (*E. Coli*) бактериям.

**Методология работы** построена на гипотезе о возможности регулирования свойствами силикатных эмалей путем введения в их состав добавок оксида цинка с учетом количества и размера его частиц. Этапы работы представляют собой комплексное исследование компонентов и процессов формирования базовых составов с введением оксида цинка. В состав фритты для эмалирования чугуна оксид цинка вводился непосредственно в шихту для получения заданных свойств. В случае получения антибактериальной эмали для стали наноразмерный оксид цинка вводился в покровный шликер.

**Методы исследования.** Для исследования свойств разрабатываемых эмалей использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ, метод лазерной дифракции, растровая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, дилатометрия и программа «SciGlass» для расчета свойства стекол. Физико-механические свойства силикатных эмалей оценивались согласно общепринятым методикам действующих ГОСТов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о границах содержания  $ZnO$  ( $3,5 \pm 0,5\%$ ) в титано-боросиликатной эмали, обеспечивающие растекаемость фритты (до 53 мм), химическую стойкость (класс A+), коэффициент диффузного отражения покрытия (до 83 %).

2. Положение об интенсификации процесса варки боросиликатной фритты способом индукционного нагрева, позволяющего уменьшить продолжительность варки и повысить ее эффективность.

3. Положение о влиянии наноразмерных частиц  $ZnO$ , введенных в состав покровного шликера боросиликатной эмали в количестве 0,5 %, на увеличение значения показателя антибактериальной активности эмали по отношению к кишечной палочке в пять раз (*E. coli*), по отношению к золотистому стафилококку (*St. aureus*) в шесть раз, в сравнении с контрольным образцом без добавки.

**Личный вклад автора** – автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, формулировании гипотезы

исследовательской работы, выполнении экспериментов по получению боросиликатных эмалевых покрытий с добавками оксида цинка, исследовании их физико-химических свойств и разработки технологии их получения. Разработана технология получения фритты методом индукционной варки. По результатам исследования автором подготовлены публикации, принято участие в апробации научных результатов работы.

**Степень достоверности** результатов работы подтверждается тем, что все исследования проведены в аттестованных лабораториях на сертифицированном оборудовании; с использованием современных стандартных методик, приборов (дилатометр Dil 402 PC, дифференциально-термический анализатор ДТА/ДСК STA 449 Jupiter, дифрактометр ДРОН-3М, микроскоп JEOL JSM-6000, дифракционный анализатор частиц SALD-7101, микроскоп JEOLJSM – 7500FA, блескомер ФБ-2) и технических средств; количеством полученных образцов и проведенных измерений.

**Апробация работы:** основные результаты исследования были доложены и обсуждены на следующих конференциях: «Материалы Международной научно-технической конференции» (г. Минск, 2020); Сборник трудов международного научного симпозиума имени академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2020); Сборник материалов II Всероссийской научно-методической конференции, (г. Томск, 2020); «Материалы XXII, XXIII, XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера» (г. Томск, 2021, 2022, 2023 гг.); «Материалы XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». (г. Москва, 2021); «Сборник тезисов научной школы – конференции с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (г. С-Петербург, 2022); «Сборник научных трудов IX Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых «Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее». (г. Томск, 2022); «Сборник научных трудов X Международной конференции

школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых» (г. Томск, 2022); Материалы Международная научно-практическая конференция. Производственные системы будущего: опыт внедрения lean и экологических решений (г. Кемерово, 2022 г).

**Публикации:** Результаты работы представлены в 16 работах, из них 3 публикации из списка, рекомендованного ВАК, в том числе 3 публикации, индексируемых в базах Scopus и (или) WoS.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 139 наименований. Работа изложена на 143 листах машинописного текста содержит 46 таблиц и 65 рисунков.

# **1 НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭМАЛЕЙ**

## **1.1 Составы, структура, свойства и области применения функциональных стекловидных эмалей**

Область материаловедения постоянно стремится улучшить совместимость и эксплуатационные характеристики покрытий, наносимые на металлы, с целью повышения их долговечности, устойчивости к факторам окружающей среды и функциональных свойств.

В настоящее время эмалирование остается одним из эффективных способов защиты от коррозии различных металлов, включая сталь, чугун, алюминий, титан, цветные металлы и сплавы [1]. Защита металла от коррозии – это далеко не единственное функциональное свойство данного вида покрытия. Современные эмали используются как для улучшения качества поверхностей, так и формирования новых структурных, технических и функциональных свойств, а также декорирования с целью придания материалу блеска, цвета, гладкости и заглушенности [2]. Среди большого разнообразия стекловидных покрытий боросиликатные эмали представляют собой предмет широкого интереса во многих областях, в частности для производства специальных видов стекол и эмалей.

### **1.1.1 Составы и структура боросиликатных эмалей**

Боросиликатная эмаль представляет собой стекловидное или стеклокристаллическое покрытие, получаемое из легкоплавкого стекла (фритта) на основе кремнезема со значительным содержанием оксида бора. Включение  $B_2O_3$  в состав стекла снижает температуру его плавления, делает материал более податливым для нанесения и оплавления на металлические поверхности. Наиболее распространённые составы боросиликатных эмалей, предназначенные для эмалирования низкоуглеродистой тонколистовой холоднокатаной стали, приведены в таблице 1.1, согласно данных ГОСТ 24405-80.

Таблица 1.1 – Оксидный состав грунтовой, покровной и бортовой эмалей

Марка эмали	Массовая доля компонентов, %									
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ЭСГ-21	38 - 43	19 - 22	-	< 2	4 - 7	4 - 8	-	19 - 25		< 6,5
ЭСГ-26	40 - 48	15 - 20	-	то же	4 - 8	4 - 7	< 3	18 - 23		< 3,0
ЭСГ-31	45 - 52	13 - 18	-	< 5	4 - 11	4 - 7	-	16 - 20		< 3,0
ЭСП-140	42 - 45	12 - 16	1 - 4	15 - 18	3 - 8	-	1 - 3	11 - 15	то же	-
ЭСП-150	39 - 42	16 - 19	1 - 4	15 - 18	3 - 7	-	1 - 2	11 - 15	»	-
ЭСП-160	39 - 42	16 - 19	1 - 5	15 - 18	3 - 7	-	1 - 2	11 - 15	»	-
ЭСП-170	36 - 42	16 - 19	< 4	15 - 19	3 - 7	-	< 2	11 - 15	»	-
ЭСП-180	39 - 42	16 - 19	1 - 4	15 - 18	2 - 6	-	0,2 - 1,0	11 - 15	»	-
ЭСП-190	39 - 42	16 - 19	1 - 4	15 - 18	2 - 6	-	0,2 - 1,0	11 - 15	»	-
ЭСП-200	47 - 53	11 - 17	-	< 8	7 - 11	3 - 10	-	12 - 18	1 - 3	-
ЭСП-210	47 - 53	11 - 17	< 3	то же	4 - 11	3 - 10	< 1,2	12 - 18	1 - 3	-
ЭСП-211	51 - 56	3 - 6	-	-	4 - 8	3 - 6	-	20 - 24	-	-
ЭСП-212	47 - 53	9 - 16	< 3	< 8	4 - 11	-	< 1,2	15 - 20	1 - 3	< 5
ЭСБ-1011	47 - 50	10 - 13	-	< 4	5 - 8	3 - 7	-	19 - 23	2 - 4	-
ЭСБ-1020	45 - 52	10 - 14	-	то же	3 - 10	3 - 7	-	18 - 22		

Типичный состав боросиликатной эмали включает в качестве основного стеклообразующего оксида SiO<sub>2</sub> (38–56 мас. %), в качестве флюса B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 22 мас. %), который обеспечивает облегчает процесс нанесения эмали на поверхность металлических изделий при температуре 850 ± 50 °С. Кроме того, в состав фритты входят оксиды щелочных металлов (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), которые также снижают температуру плавления и увеличивают коэффициент термического расширения, и оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для повышения химической стойкости и механической прочности. Оксиды переходных металлов, такие как оксид кобальта (CoO) и оксид никеля (NiO), могут добавляться для изменения коэффициента термического расширения, регулирования цвета эмали, а также для обеспечения совместимости покрытия с металлической подложкой, их содержание не превышает 3 мас. %. Большинство эмалей содержат высокое количество оксида титана (15–18 мас %), который придает покрытию белый цвет или цветной в зависимости от содержания красящих оксидов.

В основе функциональности боросиликатных эмалей лежит структура стекла, которая преимущественно состоит из кремнеземистой сетки, где атомы кремния тетраэдрически координированы с атомами кислорода, образуя

строительные блоки  $\text{SiO}_4$ . Введение оксида бора в эту кремнеземистую матрицу приводит к появлению боратных звеньев ( $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ ), которые взаимодействуют с силикатным каркасом несколькими способами (рисунок 1.1). В работе [3] показано, что стеклообразный борный ангидрид в основном построен из борксолевых колец, образованных тремя борокислородными треугольниками  $\text{BO}_3$ . В щелочеборатных стеклах в зависимости от соотношения  $\text{Me}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ , кроме борксолевых колец, образуются диборатные, триборатные, пентаборатные группировки, в которых

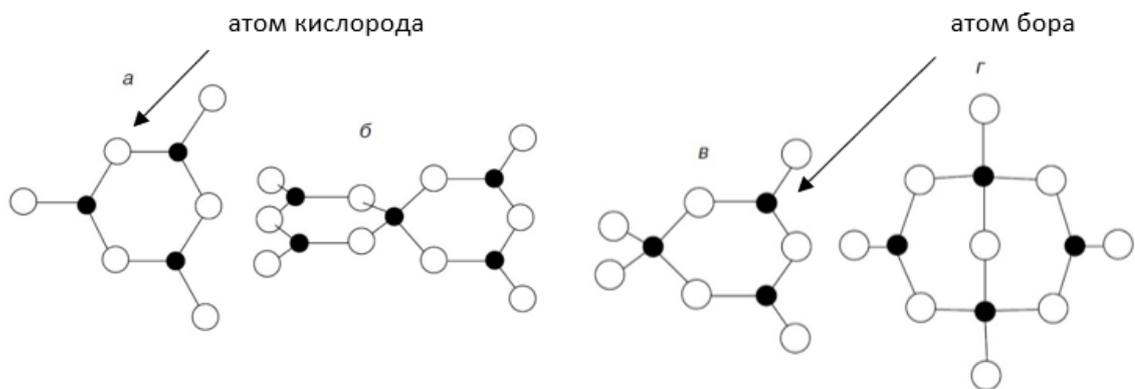


Рисунок 1.1 – Структуры некоторых боратных группировок, образующихся в боратных стеклах: а – борксолевое кольцо; б -, в, г, - пентаборатная, триборатная и диборатная группировки соответственно [3]

При более низких концентрациях бор действует как модификатор, нарушая непрерывность кремнеземной сетки, способствует образованию немостиковых атомов кислорода. Эта модификация снижает температуру стеклования и вязкость, делая эмаль менее вязкой при более низких температурах. При высоких концентрациях бор может действовать как стеклообразователь, встраиваясь в структуру стекла путем образования тетраэдрических звеньев  $\text{BO}_4$ , которые способствуют связности структурной сетки. Эта двойственность роль бора играет важную роль в универсальности боросиликатных эмалей, позволяя управлять свойствами за счет корректировки состава.

В бинарных щелочно-боратных стеклах бор может находиться как в тройной, так и в четвертной координации. Присутствие щелочных металлов способствует переходу бора из тройной в четверную координацию, при этом атом щелочного металла локализован на тетраэдре  $\text{BO}_4$ . В структуре образуется устойчивая группировка атомов  $[(\text{BO}_4)^{5-} \text{Me}^+]^{4-}$  [4]. Структура щелочно-боратных стекол выполнена из чередующихся треугольников ( $\text{BO}_3$ ) и группировок  $[(\text{BO}_4)^{5-} \text{Me}^+]^{4-}$  рисунок 1.2.

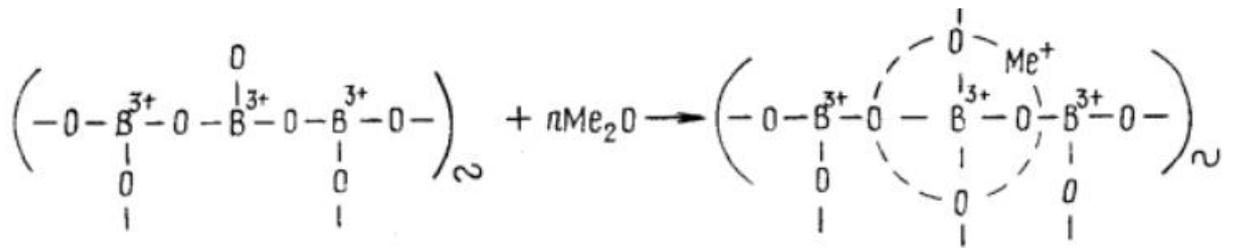


Рисунок 1.2 – Структура бинарных щелочно-боратных стекол.

Наличие боратных элементов в кремнеземистой сетке повышает термостойкость стекла, что объясняется высокой прочностью единичной связи В–О, сравнимой с прочностью связи Si–О. В результате чего боросиликатные эмали способны выдерживать значительные колебания температуры без растрескивания.

Таким образом, незначительные изменения в составе и структуре боросиликатных эмалей могут кардинально изменить свойства покрытия, что необходимо учитывать при оптимизации составов эмалей, используемых для конкретных применений.

### 1.1.2 Функциональные свойства и области применения эмалей системы $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Стекла системы  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и эмалевые покрытия на их основе относятся к распространенным видам, которые обладают высокими декоративными свойствами и имеют относительно низкую вязкость при температуре обжига. Боросиликатную эмаль с диоксидом титана широко используют для белого покрытия внутренней и наружной поверхностей металлических изделий. В тоже время существуют технологические сложности

получения качественного покрытия с улучшенными характеристиками с использованием эмали данной системы. В зависимости от состава эмали и соотношения оксидов, компоненты по-разному влияют на свойства покрытия (таблица 1.2). Например, оксид бора, в одном случае увеличивает химическую стойкость, в другом уменьшает.

Таблица 1.2 – Влияние группы оксидов и фтора на свойства эмали

Свойство эмали	Стеклообразователи			Модификаторы			Глушители и инициаторы кристаллизации		
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F
Термическое расширение	–	–	–	+	+	+	–	+	+
Химическая стойкость	+	±	+	–	–	–	±	–	–
Растекаемость фритты	–	±	–	+	+	+	±	+	+

Оксид кремния и оксид алюминия, который условно включен в группу стеклообразователей, всегда увеличивают химическую стойкость эмали с ростом их содержания. При увеличении содержания тугоплавких оксидов SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> увеличивается химическая стойкость эмали, но снижается растекаемость фритты (технический показатель вязкости). С увеличением количества щелочных и щелочноземельных оксидов увеличивается коэффициент термического расширения, но снижается химическая устойчивость.

В группе глушителей различное влияние на свойства покрытия оказывает диоксид титана, который во многом определяет белизну покрытия. Высокий коэффициент диффузного отражения достигается за счет процесса глушения, который обеспечивают, входящие в состав стекла фториды, фосфаты, а также за счет процессов кристаллизации диоксида титана.

Величина глушения зависит от разницы в коэффициентах преломления, размера и числа частиц глушителя (центров рассеяния света), угла рассеяния и длины волны падающего света. При этом большое значение имеют не столько величины коэффициентов преломления, сколько концентрация частиц, угол рассеивания, относительная диэлектрическая постоянная частиц и другие факторы

[5]. В работах [6, 7] выявлен ряд веществ, показатель преломления которых имеет достаточно высокие значения (таблица. 1.3).

Таблица 1.3 – Показатель преломления некоторых глушителей

Глушитель	Показатель преломления (n)
CaF <sub>2</sub>	1,43
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	1,36
NaF	1,33
SnO <sub>2</sub>	2,04
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,10
CeO <sub>2</sub>	2,30
ZrO <sub>2</sub>	2,40
TiO <sub>2</sub> (анатаз)	2,55
TiO <sub>2</sub> (рутил)	2,70
ZrSiO <sub>4</sub>	2,00

Фтористый натрий, плавиковый шпат, криолит и кремнефтористый натрий относят к вспомогательным глушителям, которые придают дополнительную непрозрачность эмали. Большинство из известных глушителей вводится в шихту фритты (фториды, фосфаты, оксиды сурьмы и мышьяка, диоксиды циркония и титана) при варке эмали. Эти вещества полностью растворяются в силикатном расплаве, при охлаждении которого их растворимость уменьшается, и при обжиге покрытия они выделяются в виде оксидов или соответствующих силикатов.

Титановые эмали отличаются от других белых эмалей высокими химическими, механическими и термическими показателями, обладают сильным блеском. Однако имеются некоторые технологические особенности их синтеза, которые необходимо учитывать при получении высоко белой качественной эмали.

На термическую и механическую прочность титановой эмали, помимо прочих факторов, влияет толщина покрытия. При толщине более 0,2 мм прочность покрытия снижается, особенно на закругленных местах и местах приварки арматуры, что в первую очередь связано с относительно низким коэффициентом термического расширения эмали [6-7].

Известны различные технологические решения, которые улучшают свойства титановых эмалей. Один из вариантов повышения химической стойкости

эмалевого покрытия – введение при помеле фритты различных добавок. В каждом конкретном случае для состава фритты необходимо подбирать оптимальный вид и количество добавки. Например, добавка сподумена  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  в количестве до 8% улучшает химическую стойкость, а свыше 10 % приводит к увеличению шероховатости поверхности и снижению механической прочности [8]. Добавка циркона улучшает химическую стойкость и несколько снижает блеск покрытия, в то время как добавка кварца гарантирует высокий блеск.

В последнее время практический интерес представляют белые силикатные эмали с повышенной коррозионной стойкостью. Особенно актуально создание покрытий работоспособных в средах со значением водородного показателя от 1 до 14, так называемые кислото-щелочестойкие эмали. Химическую стойкость эмали во многом определяет химический состав фритты [9]. Особенно сильно коррозия проявляется в кислых средах, где преобладает скорость ионообменного процесса.

Добавление в состав эмали кремнезема улучшает коррозионную стойкость, механическое сцепление эмали с низкоуглеродистой сталью и улучшает термические и электрические свойства покрытия [10]. Однако введение дополнительного количества  $\text{SiO}_2$  ухудшает такой технологический показатель как растекаемость эмали. Требуемые свойства эмали можно достичь с учетом всех факторов, таких как компонентный состав шихты и химический состав фритты, условия варки стекла и режим обжига, координационное число, которое имеет ион титана в структуре эмали.

При создании антикоррозионных покрытий важную роль играют химический состав стекла, толщина покрытия, характер воздействия агрессивной среды на изделие с эмалью, а также такие физико-технические свойства покрытия как упругость, прочность на сжатие и растяжение. Различия коэффициентов термического расширения эмали и металла в некоторой степени компенсируются эластичностью эмали и прочностью ее сцепления с металлом [11 - 14].

Декоративные функции эмалей разнообразны. В некоторых случаях необходима высокая степень белизны, которая характеризуется коэффициентом диффузного отражения (КДО) не менее 96 %. Белыми принято считать поверхности

с высоким коэффициентом диффузного отражения во всей видимой области спектра (380-780 нм) [15]. Чем выше отражательная способность белой поверхности и чем слабее проявляется избирательность поглощения, тем выше белизна. Показатель белизны численно характеризует степень приближения цвета белой поверхности к эталону белизны. В соответствии с ГОСТ 24788-81 белое эмалевое покрытие для стальных бытовых изделий должно иметь коэффициент диффузного отражения, характеризующий белизну не менее 70 % на внутренней и 75 % на наружной поверхности изделия, а эмалевое покрытие высшей категории качества - не менее 75 % на наружной и внутренней поверхности посуды [16].

Белизна покрытия также зависит от размера частиц кристаллической фазы [17-21] и используемого исходного сырья. Так, например, для получения высокой белизны эмалевых покрытий рекомендуется использовать анатазную форму диоксида титана марок А-1, А-2, А-01 (ГОСТ 9808) и кварцевый песок, содержащий не более 0,025 % оксидов железа, поскольку оксиды железа и хрома снижают белизну титановых эмалей [40 - 20].

Современные производства эмалированных изделий в качестве сырьевых компонентов используют либо обогащенные, либо химически чистые сырьевые материалы, поэтому содержание в них красящих примесей сведено к минимуму. В тоже время исследования показывают, что показатель белизны может сильно варьироваться при полном отсутствии оксидов железа и хрома. Это свидетельствует о том, что форма кристаллической фазы и характер кристаллизации являются основополагающими для получения белых покровных эмалей [22].

Белизна титановых эмалей в основном зависит от содержания анатаза в покровном слое, по сравнению с рутилом анатаз имеет преимущественно в отражательной способности (по светопреломлению и дисперсии). Пластинчатая структура анатаза и меньший показатель преломления способствуют повышению белизны эмали, в то время как столбчатая структура рутила придает ей сероватый оттенок [23].

Кристаллизацию диоксида титана в стеклах при повторной термообработке, как правило, связывают с шестерной координацией ионов титана и положением модификаторов в их структурной сетке. Стекла, в которых  $\text{TiO}_2$  в четверной координации и занимает положение стеклообразователя, не кристаллизуется при повторном нагреве. Поэтому необходимо химическим составом и технологическими параметрами его получения обеспечить, чтобы в процессе обжига диоксид титана образовывал ионы шестерной координации [24-29].

Как показано в классических работах В.В. Варгина, П.Г. Паукша, Ю.Я. Эйдука, А. Петцольда, П. Хеллмолда, для кристаллизации в эмали анатаза, необходимо снизить растворимость  $\text{TiO}_2$  в эмалевом расплаве до 4–6 %. Это достигается введением  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ , фторидов и небольших количеств  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{WO}_3$ , и уменьшить содержание  $\text{R}_2\text{O}$  до 12–13 мас. %, желательное совместное присутствие  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в соотношении от 2:1 до 3:1, наличие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в соотношении, близком к 1:1,  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 15–20 %,  $\text{MgO}$  1–2 % [29-33].

Анализ литературных научных источников показал, что основное влияние на глушение и соответственно белизну титановой боросиликатной эмали оказывают факторы, которые условно можно разделить на три группы – химические, физические и технологические (рисунок 1.2).

Как показано в работе [34] устойчивость стекол к 4 % - ному раствору уксусной кислоты закономерно снижается при увеличении содержания оксида бора с 6 до 12 %. Замена оксида натрия оксидом лития во всех исследованных стеклах повышает кислотостойкость, т.е. уменьшает потери массы при обработке кислотой. Замена оксида натрия оксидом лития при повышении содержания оксида бора с 6 до 8 % в титановых стеклах улучшает качество поверхности покрытия, а показатель белизны покрытия возрастает до 84 % при содержании 1 %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Дальнейшее повышение содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 10 и 12 % приводит к снижению белизны покрытия. При увеличении содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  более 1,0 % покрытия приобретают желто-серый оттенок, что связано с кристаллизацией различных модификаций оксида титана – анатаза и рутила. Введение 0,5 %  $\text{Li}_2\text{O}$  вместо оксида натрия усиливает интенсивность линий анатаза, а повышение до 1,5 – 2,0 % приводит к

кристаллизации преимущественно рутила, вследствие чего белизна покрытия снижается [35-37]. В работе [38] показано, что добавление диоксида титана в кобальтсодержащую однослойную эмаль снижает адгезию эмалевого покрытия. Титан очень активен, и кинетика реакции между элементами титана и кобальта оказывает блокирующее влияние на кристаллизацию рутила и кристаллов  $\text{FeTiO}_3$ .

При изучении влияния плавней на растекаемость эмалевого стекла оказалось, что оксид лития улучшает это свойство. Незначительно увеличивают растекаемость добавки  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{CaF}_2$ , в то время как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  практически не изменяют ее. Плавни увеличивают коэффициент термического расширения, при содержании их меньше 1 % снижение кислотостойкости не столь велико. Увеличение же концентрации свыше 1 %, особенно  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , нежелательно. Повышение щелочестойкости наблюдается при введении 1–3 %  $\text{CaF}_2$ , при этом добавка 1–2 %  $\text{K}_2\text{O}$  практически не оказывает влияния на изменение данного показателя. Оксиды  $\text{Li}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  снижают химическую устойчивость к 1 N  $\text{NaOH}$  [39].

Анализ результатов исследований показал, что с целью снижения температуры оплавления покрытий и повышения КЛТР при одновременном сохранении химической устойчивости на прежнем уровне целесообразно вводить 1 % наиболее сильных плавней ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$  и др.) [39].

На примере эмалей для чугунных ванн отметим, что фритта должны обладать большой легкоплавкостью и иметь после нанесения на изделие сильный блеск. Эти свойства достигаются путем введения в состав буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) [40]. Температура начала размягчения стекол составляет 535 – 575 °С и уменьшается с увеличением содержания оксидов лития и бора.

Таким образом, при разработке эмали с заданными характеристиками необходимо учитывать комплекс факторов, включая химические и технологические аспекты. На эксплуатационные свойства покрытия влияет содержание оксидов, входящих в состав эмали, их соотношение, дополнительно введенные добавки, а также температурный режим варки фритты и процесса обжига эмали при нанесении на металл.

Область применения эмалированных металлов все время расширяется. Это и жаропрочные эмалевые покрытия для защиты металла от высокотемпературного воздействия, например, для реактивных двигателей и других изделий [41-43]. Медицинское направление, где эмали применяют для покрытия имплантатов и в качестве биологически активных материалов [44-47]. Эмалью покрывают различную электротехническую и бытовую технику, посуду [48], панели, различные устройства, химические реакторы, трубопроводы для газов и различных жидкостей, стальную арматуру [48-52]. Эмалируют также ювелирные и художественные изделия из цветных и драгоценных металлов [50]. С учетом широкой области применения и возможности управления свойствами эмали разработка новых составов остается актуальным вопросом. Новые составы расширяют ассортимент доступных композиций силикатных эмалей [53-58].

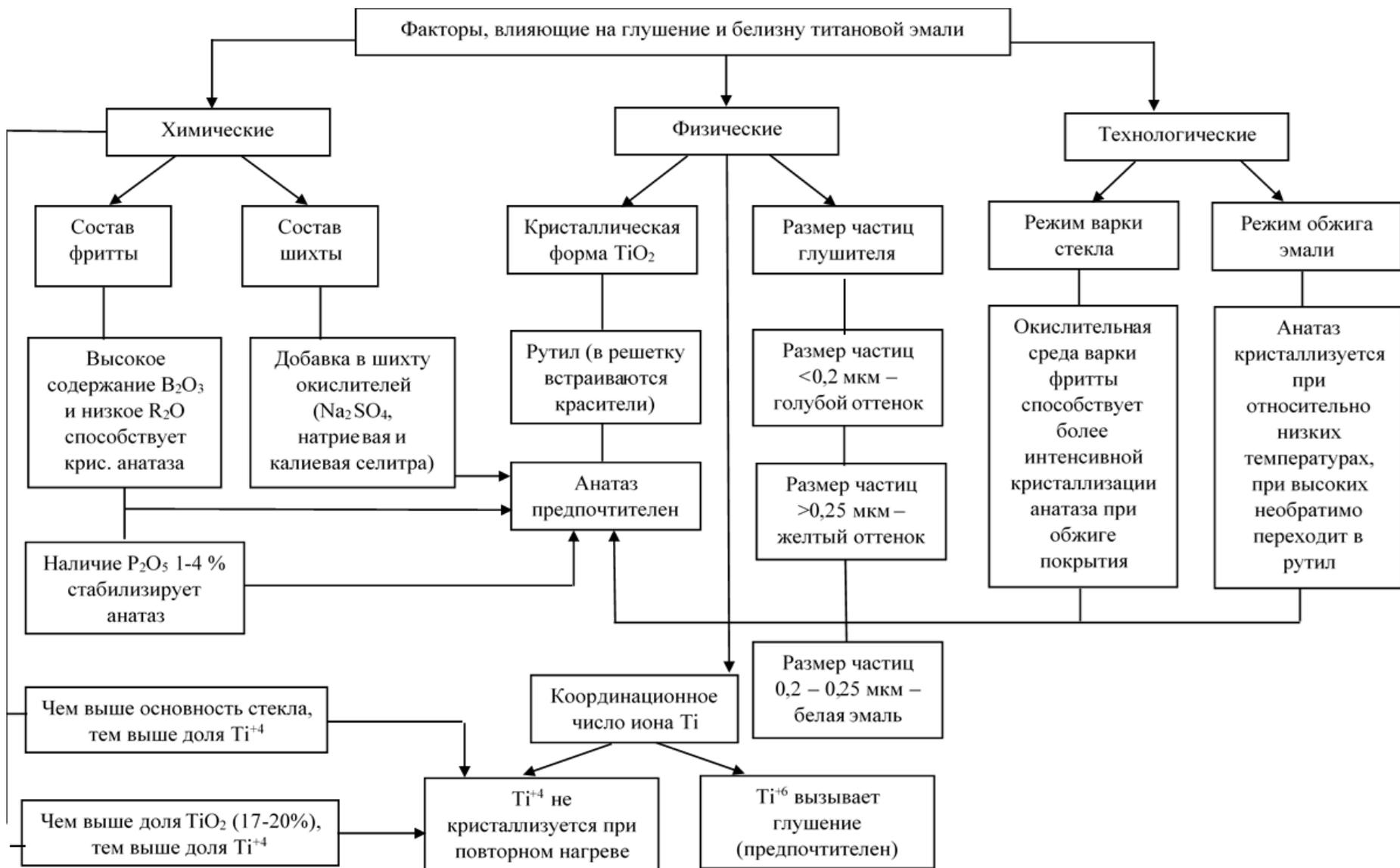


Рисунок 1.3 – Факторы, влияющие на эстетические свойства боросиликатной титаносодержащей эмали

## 1.2 Влияние оксида цинка на структуру и свойства силикатных и боросиликатных стекол

Оксид цинка относится к группе промежуточных компонентов стекла, которые могут выполнять роль стеклообразователя в сочетании с другими оксидами или модификатора, влияющего на свойства расплава и готового стеклоизделия. В частности, добавка ZnO в силикатные и боросиликатные стекла повышает химическую и механическую стойкость стекла, в фосфатных стеклах снижает температуру размягчения [59, 60]. Кроме того, оксид цинка действует как зародышеобразователь, в случае, когда он присутствует в щелочесиликатных и алюмосиликатных стеклах в небольших концентрациях [61]. Данные эффекты объясняются структурной ролью  $Zn^{2+}$  в стекле в зависимости от его тетраэдрической или октаэдрической конфигурации. В тетраэдрической форме оксид цинка выступает как стеклообразователь, в октаэдрической – как модификатор.

Катион  $Zn^{2+}$  имеет относительно высокую прочность одинарной связи Me-O 290 кДж/моль и ионный радиус 0,083 нм [62]. Благодаря чему оксид цинка способствует увеличению химической стойкости стекла и снижению вязкости расплава.

Оксид цинка кристаллизуется в трех формах: гексагональный вюрцит (наиболее часто встречаемая), кубический сфалерит (кубическая модификация). На рисунке 1.4 показана гексагональная элементарная ячейка, состоящая из двух молекул ZnO. В условиях окружающей среды структура вюрцита имеет постоянные решетки  $a = b = 0.3249$  нм и  $c = 0.52042$  нм, что дает отношение  $c:a$  (1.602), которое ниже значения 1.6333, характерного для атомов с идеально гексагонально закрытой упаковкой.

В гексагональной элементарной ячейке ZnO каждый атом кислорода тетраэдрически координирован с четырьмя атомами цинка и наоборот. Тетраэдр немного искажен, поскольку длина связи Zn-O (0.196 нм) вдоль оси

немного меньше, чем у трех других связей атомов цинка с кислородом (0.198 нм) [63].

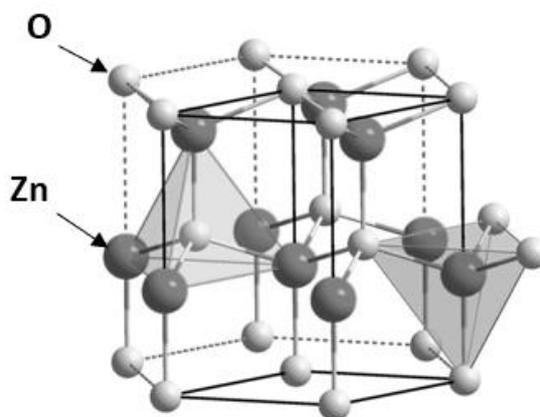


Рисунок 1.4 – Простая элементарная ячейка гексагонального ZnO [63]

В силикатных стеклах, содержащих щелочные оксиды,  $Zn^{2+}$  предпочтительно находится в тетраэдрической позиции, причем щелочной катион (например,  $Na^+$ ) компенсирует дефицит заряда тетраэдров  $ZnO_4$ . Тетраэдры  $ZnO_4$  имеют общие углы с образующими структурную сетку стекла тетраэдрами  $SiO_4$  и, таким образом, стабилизируют структуру стекла. С увеличением концентрации ZnO доля тетраэдрического цинка уменьшается, а октаэдрического увеличивается. При полном отсутствии катионов щелочных металлов, например, в щелочноземельных силикатных стеклах,  $Zn^{2+}$  выступает зародышеобразователем и находится в октаэдрической конфигурации. В щелочно-алюмосиликатных и щелочно-боросиликатных стеклах  $Zn^{2+}$  в четырехкратной координации конкурирует за компенсацию заряда щелочными катионами с тетраэдрическими формами бора и тетраэдрическими формами алюминия [64].

Оксид цинка применяется в производстве термометрических, химико-лабораторных и оптических стекол. Добавление ZnO в больших количествах также может изменить структуру стекла. До настоящего времени уже проводились различные исследования по изучению влияния содержания ZnO

на различные свойства матрицы стекла. В ранних работах показано, что добавление ZnO в силикатные стекла вызывает изменение в формировании химической связи и способствует структурным изменениям в стекле [65].

Содержание в силикатном стекле 5–20 % оксида цинка улучшает его технологические свойства. Увеличение молярной доли ZnO от 5 до 10 % способствует повышению устойчивости стекол к кристаллизации: уменьшается область объемно кристаллизующихся стекол, а также стеклов, кристаллизующихся с образованием поверхностной пленки и корки. Дальнейшее повышение содержания ZnO приводит к снижению устойчивости стекол к кристаллизации [65].

Оксид цинка так же увеличивает энергию активации диффузии ионов щелочных металлов. Установлено, что при содержании ZnO 10 % он встраивается в структурную сетку стекла, понижает электрическую проводимость, уменьшает склонность к кристаллизации и повышает водоустойчивость.

Данный ион отличается высокой прочностью связи Me–O и повышенным значением потенциала ионизации. Выстраиваясь в структурную сетку стекла, образованную полиэдрами кремния, бора и алюминия, ионы цинка при малых молярных долях обеспечивают достаточно прочную связь. С ростом содержания ZnO до 20% ионы цинка выступают в качестве модификатора. В связи с этим снижаются водоустойчивость и электрическое сопротивление стекол, возрастает их кристаллизационная способность [66].

На примере бесвинцового сортового стекла с содержанием SiO<sub>2</sub> 57–62, BaO 7–11, Na<sub>2</sub>O 4–6, K<sub>2</sub>O 9–12, ZnO 4–6, CaO 5–7, SnO<sub>2</sub> 4–6 мас. % установлено, что введение оксида цинка, наряду с оксидами бария и калия, способствует повышению оптических характеристик стекла. Полученные, при температуре варки 1450–1500°C, стекла отличались отсутствием кристаллизации при 500–900 °C, имели высокое светопреломление от 1.545–1.551 и высокую плотность 2730–2790 кг/м<sup>3</sup>[66].

Положительное влияние оксида цинка на химическую стойкость эмалей, объясняется следующими факторами. Во-первых, меньшим значением радиуса иона  $Zn^{2+}$  0,083 нм и большей прочностью химической связи с кислородом (290 кДж/моль) по сравнению с оксидами групп  $R_2O$ ;  $RO$  где, энергия связи с кислородом находится в пределах 65–170 кДж/моль. Во – вторых, при увеличении содержания  $ZnO$  до 10 масс. % часть ионов  $Zn^{2+}$  встраивается в кремнекислородный каркас, образуя единую сетку [66].

Отметим влияние оксидов двухвалентных металлов на кристаллизационную способность щелочных титансодержащих боросиликатных расплавов в зависимости от радиуса катиона  $Me^{2+}$ . Крупные катионы уменьшают кристаллизационную способность исходных стекол, а катионы малого радиуса – увеличивают. По влиянию на кристаллизационную способность натриевых титано-боросиликатных эмалей оксиды располагают в ряд:  $BaO < SrO < CaO < CdO < MgO < ZnO < BeO$ . Оксид цинка не только усиливает кристаллизационную способность стекла, но и понижает температуру размягчения эмали. Понижение температуры плавления стекла связано со степенью экранирования положительных ядер электронами или анионами. Степень экранирования в свою очередь зависит от поляризуемости ионов, т.е. смещения электронов иона относительно ядра. Чем больше поляризуемость иона, тем меньше температура плавления стекла. Как правило, соединения, содержащие катионы с внешней электронной оболочкой из 18 ( $Zn^{2+}$ ) или 18+2 электронов ( $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ), имеют более низкие температуры плавления. Введение  $ZnO$  в количестве 4 мас. % положительно влияет на свойства эмали, свыше этого содержания химическая стойкость эмали понижается [67].

Таким образом, оксид цинка в структуре силикатного стекла влияет на следующие свойства стекла и его расплава:

- уменьшает коэффициент линейного расширения;
- уменьшает температуру плавления и вязкость;

- увеличивает склонность к кристаллизации;
- уменьшает агрессивность расплава;
- повышает химическую стойкость.

Данный оксид представляет собой широко распространенное соединение, обладающее большим набором функциональных свойств в ближнем ультрафиолетовом диапазоне, проводимостью, нетоксичностью и биосовместимостью, что делает его привлекательным для использования в области фотодетекторов, фотокатализаторов, косметики, пигментов и биомедицинских приложений [68–71]. Особое место занимают исследования в области разработки покрытий с антимикробными свойствами.

### 1.3 Антибактериальные свойства стекол и эмалей

Для придания стеклам и эмалям дополнительных функций, как антибактериальная способность, в их состав вводят различные модификаторы. Модифицированная эмаль придает металлу не только химическую стойкость, долговечность, но и гигиеничность. К наиболее эффективным носителям антибактериальных свойств относятся катионы металлов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и т.д. Так, в работе [72] установлено, что направленная кристаллизация фосфатов кальция в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  обеспечивает ориентацию бактерицидных катионов металлов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в поверхностном слое покрытия. Стеклокерамические покрытия, содержащие титанат цинка и катионы  $\text{Ag}^+$ , обладают наиболее значительным биоцидным действием в отношении бактерий и грибов.

Для эмали, полученной с использованием катионов серебра, установлено, что основным вкладом в антибактериальный эффект является концентрация диффундированных на поверхность эмали катионов. Диффузия  $\text{Ag}^+$  не нарушает структуру и свойства эмали. Положительное влияние катионов серебра на антибактериальные свойства показано также в работе [73]. Результаты тестирования эмалированных образцов с добавлением

AgNO<sub>3</sub>, проведенные в соответствии со стандартом ISO 22196:2011, подтверждают эффективность эмалей по отношению к *Escherichia Coli* и *Staphylococcus Aureus*.

Наиболее часто для придания покрытию антибактериальных свойств используются наноразмерные модификаторы, обладающие диффузными свойствами, что снижает жизнеспособность микроорганизмов. Так, в работе [74] установлено, что эффективность антибактериальной активности эмали с оксидом магния увеличивается с уменьшением размера частиц MgO с 96 нм до 26 нм. Показано, что наночастицы TiO<sub>2</sub> проявляют антибактериальные свойства только после облучения, в то время как применение наночастиц MgO позволяет достичь данного эффекта даже в отсутствие облучения.

Ряд катионов металлов, особенно в случае введения их в состав эмали в виде наноразмерных частиц, подавляет размножение бактерий и придает покрытию дополнительные антибактериальные функции. Механизм действия может быть обусловлен фотокаталитической активностью модифицирующих катионов [75–79], а также окислением структурных ферментов микроорганизмов в результате высвобождения свободных ионов, адсорбирующихся на поверхности клеток. Кроме того, активные наночастицы могут работать как внутри, так и вне клетки бактерии [80]. В каждом конкретном случае для определенного состава эмали выбирается оптимальный модификатор, его количество и условия ввода для придания покрытию функциональных свойств.

Механизм антибактериальной активности покрытий с оксидом цинка не раскрыт полностью и до сих пор обсуждается. Предлагаются следующие подходы к объяснению антибактериальной способности оксида цинка: высвобождение Zn<sup>2+</sup> ионов из наночастицы ZnO, образование активных форм кислорода, прямое соединение между наночастицами ZnO и бактериальной клеткой посредством электростатического взаимодействия, разрушающего

целостность бактериальной клетки с последующим нарушением клеточной мембраны (рисунок 1.5).

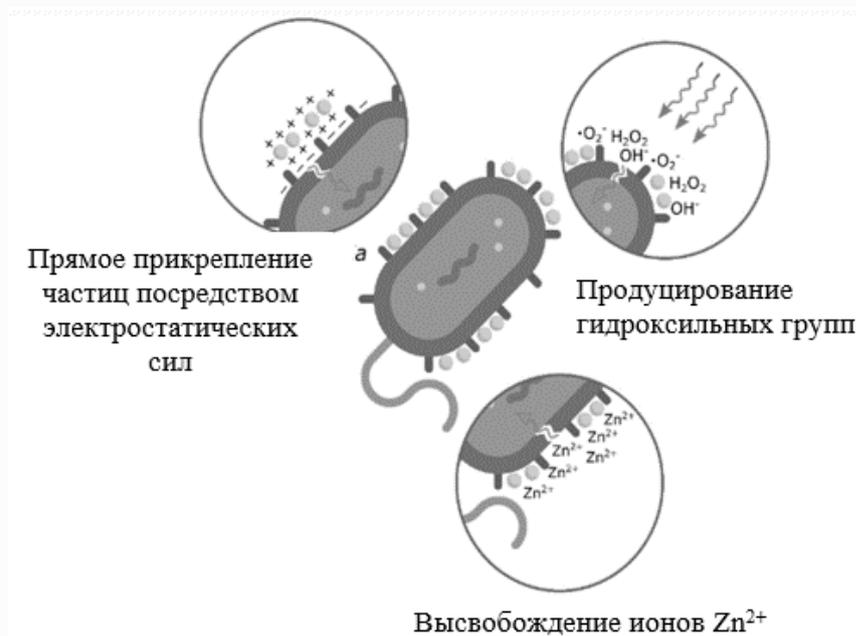


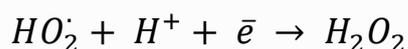
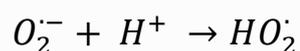
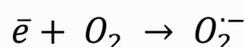
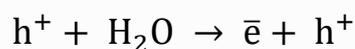
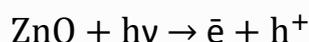
Рисунок 1.5 – Различные антибактериальные механизмы ZnO по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям [74]

Также считается, что ионы  $Zn^{2+}$  играют важную роль в ингибировании активного транспорта, метаболизма аминокислот и ферментативного разрушения [81]. Авторы работы [82] установили явление неактивности бактерий (*Streptococcus Agalactiae* и *Staphylococcus Aureus*) в присутствии наночастиц ZnO. Растворенные ионы оксида цинка были разрушительными для бактериальной клетки и мембраны, проникая в клетку. При этом большое содержание ионов металлов вредно для клеток бактерий. В частности, ионы  $Zn^{2+}$ , высвобождаемые из наночастиц ZnO, обеспечивают большую токсичность для бактерий по сравнению с образованием ионов из  $TiO_2$ , CuO, NiO [83]. Более того, некоторые бактерии продемонстрировали некоторый механизм оттока ионов  $Zn^{2+}$ , что затрудняло регулирование стабильной концентрации внутриклеточных ионов [83].

Несмотря на множество публикаций, существуют разногласия относительно того, по какому основному механизму наночастицы иона  $Zn^{2+}$

проявляют антибактериальные свойства. Установлено отсутствие количественной связи между высвобождаемыми ионами  $Zn^{2+}$  и их антибактериальной активностью в отношении *E Coli* MG1655 и *Cupriavidus metallidurans* CN34 [84].

Предполагаемым механизмом, ответственным за антибактериальные свойства наночастиц ZnO, является образование АФК (активная форма кислорода) [85–98]. Показано, что не только в наночастицах ZnO, но и в большинстве синтезируемых наночастиц оксидов металлов могут образовываться фото генерированные АФК [99]. С помощью светового освещения с фото энергией ( $h\nu$ ), превышающей ширину запрещенной зоны ZnO, электроны ( $\bar{e}$ ) и дырки ( $h^+$ ) разделяются. Благодаря высокому окислительному свойству фото генерированные дырки разрушают молекулы атмосферной  $H_2O$  на гидроксильные радикалы (OH) и протонированный водород ( $H^+$ ) в суспензии ZnO [100].



Эффективность ZnO в качестве антибактериального средства в стекловидной эмали значительно повышается благодаря использованию в форме наночастиц. Это обеспечивает более активное взаимодействие с бактериальными клетками, повышая антибактериальные свойства материала. Кроме того, высокотемпературный процесс нанесения эмали на металлические подложки не снижает антибактериальной эффективности оксида цинка, что делает его идеальным кандидатом для подобных применений.

Комбинации оксида цинка с другими антибактериальными материалами могут привести к синергетическому эффекту, еще больше повысив антибактериальную эффективность стекловидных эмалей. В частности, это

установлено на примере покрытия на основе  $\text{TiO}_2$ , нанесенного микродуговым окислением на подложку из титана для получения имплантата [101]. Результаты антибактериальных исследований свидетельствуют, что данные покрытия с добавлением оксида цинка значительно подавляют рост как золотистого стафилококка, так и кишечной палочки. Причем подавление бактерий улучшается с ростом содержания Zn в покрытиях. Результаты SEM-исследования влияния цинка в покрытии на морфологию бактерий и целостность мембран (колонии *E. Coli* и *S. Aureus*) показали, что покрытия, содержащие Zn, проявляют большую способность ингибировать бактерии к золотистому стафилококку, чем к клеткам *E. Coli* (рисунок 1.6).

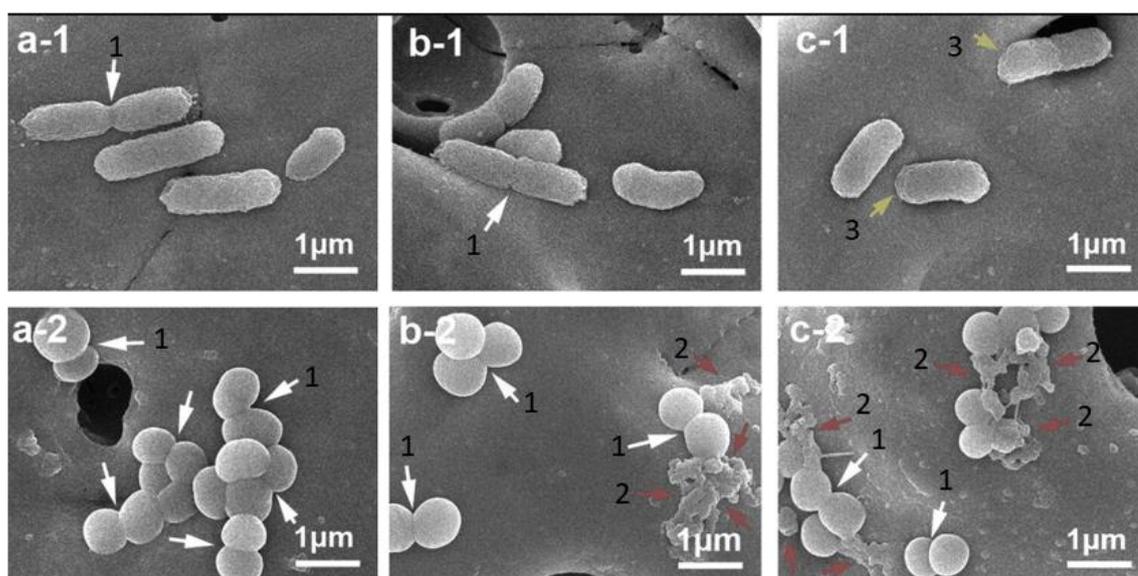


Рисунок 1.6 – Электронная микроскопия видов *E. coli* (1) и *S. aureus* (2), высеянных на покрытие с различным содержанием цинка (а – 0 мас. %; б – 5 мас. %; в – 7 мас. %) [101]

Бактериальные клетки *E. Coli* (грамотрицательные), культивируемые на покрытиях с содержанием оксида цинка от 0 до 7 мас. %, имели в основном палочковидную форму и неповрежденное бинарное деление (стрелка №1 на рис. 1.6 а-1 и б-1), которые выглядели гофрированными на поверхности с 7 мас. % ZnO (стрелка №3 на рисунок 1.6 с-1). У *S. Aureus* (грамположительных)

клеток на покрытии без цинка поверхность гладкая и неповрежденная (стрелка №1 на рисунок 1.6 а-2), в то время как на покрытиях, содержащих Zn, наблюдались явные остатки клеток и полностью лизированные (расщепленные) клетки (стрелка № 2 на рис. 1.6 б–2, с–2).

Практическое применение стекловидной эмали с антибактериальными свойствами разнообразно и охватывает множество отраслей промышленности. В медицинских учреждениях, где гигиена имеет первостепенное значение, поверхности, покрытые такой эмалью, могут значительно снизить риск передачи бактерий. Сюда также входит больничное оборудование, хирургические инструменты. В пищевой промышленности оборудование и поверхности, покрытые антибактериальной стекловидной эмалью, могут помочь в профилактике заболеваний пищевого происхождения, подавляя рост таких бактерий, как кишечная палочка и сальмонелла. Кроме того, в общественных местах, таких как транспортные системы и школы, использование антибактериальной стекловидной эмали может способствовать здоровью населения, уменьшая распространение патогенов.

Таким образом, антибактериальные свойства оксида цинка в первую очередь объясняются его способностью генерировать активные формы кислорода под воздействием света, включая как ультрафиолетовый, так и видимый свет. Кроме того, ZnO может взаимодействовать с бактериальными клетками посредством высвобождения ионов цинка ( $Zn^{2+}$ ), которые, как было показано выше, вмешиваются в микробный метаболизм и подавляют рост бактерий. Несмотря на многообещающие преимущества таких эмалей, необходимы исследования по оптимизации концентрации и размера антибактериальных частиц, в частности оксида цинка, для достижения максимального эффекта.

## 1.4 Возможности совершенствования технологии силикатных эмалей и особенности эмалирования черных металлов

Традиционно эмалевое покрытие состоит из грунтового и покровного слоя, то есть имеет двухслойную структуру. Грунт придает наибольшую прочность сцепления с металлом. Покровный слой предназначен для выполнения эксплуатационных свойств и декоративного вида. В последнее время все чаще используется однослойная эмаль [102]. Проведено много исследований по эмалированию различных сплавов, в том числе и черных металлов, но в основном рассматриваются разные составы и способы нанесения эмали на стали.

При эмалировании чугуна, наиболее качественное покрытие получается при двухслойной эмали. Это обусловлено более высокой пористостью и низкой теплопроводностью чугуна по сравнению со сталью. Эмаль, которая наносится на чугун, должна иметь более высокую растекаемость и более высокий коэффициент линейного термического расширения, в отличие от стали [40].

Грунтовая эмаль (далее грунт) наносится непосредственно на металл и служит основой для одного или нескольких слоёв покровной эмали. Грунт обеспечивает адгезию покрытия, согласование ТКЛР металла основы и покрытия и служит защитой покровной эмали от продуктов реакций, происходящих на поверхности металла при обжиге. Грунт должен иметь большее поверхностное натяжение, чем покровная эмаль, оптимальную вязкость в интервале  $10^2$ - $10^3$  Па·с при технически приемлемых температурах отжига. Допустимый интервал температур обжига должен быть достаточно большим для возможности использования разных покровных эмалей. Помимо этого, грунтовая эмаль должна выдерживать многократный обжиг [17].

В составе грунтовой эмали содержатся в основном  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ),  $\text{CaO}$ , фториды и оксиды сцепления. Применяемые оксиды сцепления

(CoO, NiO), относятся к дорогостоящим материалам. Сцепление грунта с чугуном осуществляется за счет механического проникновения грунта в поры грубой и сильно шероховатой поверхности чугуна. В состав грунта для чугуна входит малое количество оксидов сцепления около 0,5 масс. %. Исключение из состава грунтовых эмалей оксидов сцепления позволяет снизить себестоимость эмалированных изделий [6]. Все грунты для чугуна содержат большое количество борного ангидрида, так как повышенное содержание  $B_2O_3$  необходимо для хорошего смачивания и адгезии.

Свойства изделия (химическая стойкость, термостойкость, внешний вид и т.д.) определяются главным образом покровной эмалью. Температурный коэффициент покровной эмали должен быть на (3-4)  $10^{-7}1/^\circ C$  меньше по сравнению с КЛТР грунтовой эмали и металлической основы [5]. Покровная эмаль должна иметь поверхностное натяжение, вязкость и температуру размягчения меньше, чем грунт.

Обычно покровные эмали в различной степени закристаллизованы. Для покровных эмалей стараются получить глушеные стекла, придающие эмалям более мягкий тон. В зависимости от того, какой глушитель применяется, покровные эмали подразделяют на фтористые, циркониевые, титановые, сурьмяные и др. Покровные эмали для черных металлов различают по методу их нанесения: мокрые (шликерные) и сухие (пудровые). На рисунке 1.7 представлена технологическая схема эмалирования чугуна и сталей.

Известно, что технология получения силикатных стекол (фритт) относится к материально - и энергоемким процессам, это создает серьезные проблемы, связанные, в частности, с сокращением выбросов углекислого газа. В большинстве развитых стран для решения задач декарбонизации стекольной промышленности проводится инвентаризация применяемых технологий с точки зрения энергоэффективности и выбросов CO и CO<sub>2</sub> [103-107]. Рассматриваются различные подходы к организации технологических процессов плавления шихт, включая альтернативные источники нагрева.



Рисунке 1.7 – Технологическая схема эмалирования чугуна и сталей

Наиболее часто для варки фритты используют вращающиеся или ваннные печи пламенного обогрева небольшой производительности. В некоторых работах показаны преимущества электрической варки фритт [108, 109]. Использование электропечей позволяет повысить энергетическую эффективность технологического процесса, снизить потери сырьевых материалов (за счет снижения уноса летучих компонентов), улучшить условия труда персонала, а также уменьшить загрязнение окружающей среды опасными выбросами и продуктами сгорания топлива. В частности, выбросы фтора можно снизить на 70 %, эмиссию оксидов азота на 90 %, испарение борсодержащих компонентов на 80 % [107].

Нагрев расплава с помощью электричества возможен тремя способами: резистивным нагревом, когда через расплавленное стекло пропускают ток с помощью погруженного в расплав электрода; индукционным нагревом, при котором тепло индуцируется изменением окружающего магнитного поля; и использованием нагревательных элементов [111].

Независимо от типа используемой плавильной печи (электрической или газопламенной), продолжительность процесса стекловарения лимитируется стадией растворения в силикатном расплаве кварцевого песка, как самого тугоплавкого компонента шихты. Большинство стекол по-прежнему получают традиционным способом, который достаточно продолжителен и имеет низкую эффективность [109]. Поэтому актуальными остаются вопросы получения стекла, включая фритты, новыми способами.

В работе [111] приводятся результаты исследования получения стекла с использованием трех типов источника нагрева: радиочастотной плазмы, 12-фазной дугой переменного тока и кислородной горелкой. Установлено, что наибольшая теплопередача происходит от высокочастотной плазмы к частицам гранулированных порошков шихты, что приводит к самой высокой температуре частиц 1800 °С и наибольшей степени остекловывания сырья.

На рисунке 1.8 представлена схема радиочастотного плазменного аппарата. Технология включает стадию гранулирования шихты, после чего гранулы небольшого диаметра направляются в печь, где находятся в контакте с плазмой. Высокая теплопередача и температура плазмы быстро расплавляют сырье. Кроме того, газы разложения карбонатов и сульфатов удаляются, пока частицы еще находятся в полете, что значительно сокращает время процесса. В отличие от традиционной технологии, общее время стеклообразования оценивается всего в 2-3 часа при той же производительности, что и при использовании стекловаренной печи, работающей на топливе.

Однако эксперимент показал, что некоторые частично расплавленные частицы после термической обработки все еще сохраняют сходную с оригиналом морфологию. Кроме того, на их поверхности наблюдаются небольшие поры, образовавшиеся в результате выделения, разлагающегося изнутри частицы газа. Доля не полностью расплавленных частиц наименьшая в образцах, полученных с помощью радиочастотной плазмы, и наибольшая в образцах, обработанных кислородной горелкой.

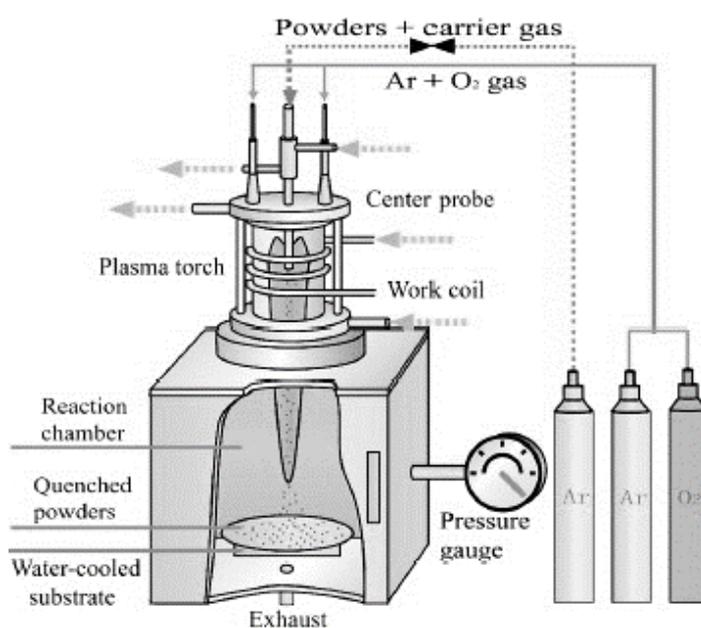


Рисунок 1.8 – Схема радиочастотного плазменного аппарата [111]

Имеются работы, в которых показана возможность осуществления процесса плавления стекла с помощью микроволн [112, 113]. По результатам исследования с использованием микроволновой энергии получена фритта для глазурей, свойства которой аналогичны свойствам традиционной глазури [112]. Понимание микроволнового взаимодействия с материалами основано на концепциях диэлектрического нагрева при контакте электромагнитного поля с диэлектрической средой и резонансного поглощения из-за колебательного движения молекул стекла.

Наряду с высокой энергоэффективностью, преимуществом микроволновых печей является быстрый запуск, непродолжительное время процесса, отсутствие загрязнения и потенциальное улучшение качества продукции [114]. Недостатком является потенциальное образование так называемых стоячих волн, которые могут генерировать неравномерные распределения температур с локальным перегревом и другими зонами, которые не могут достичь требуемой температуры [115]. Кроме того, масштабирование процесса плавления стекла в микроволновой печи является сложной задачей [116].

В работе [103] делается вывод о том, что использование электроэнергии через микроволны или плазму имеет слишком низкий уровень технологической готовности, чтобы использовать его в промышленных масштабах в ближайшем будущем.

Наиболее подготовленным в технологическом плане является способ варки стекла в индукционной печи, которая широко используется в металлургии. Имеется ряд отечественных патентов и работ, в которых описана технология получения стекла различных составов методом индукционного нагрева [117–119]. В иностранной печати также приводятся сведения о проектировании индукционных стекловаренных печей с помощью математического моделирования [120–123].

Индукционный нагрев является одной из форм бесконтактного нагрева проводящих материалов. Суть метода заключается в том, что, когда в индуцированной катушке протекает переменный ток, вокруг нее создается переменное электромагнитное поле, в тигле из токопроводящего материала (например, графит) генерируется циркулирующий ток (индуцированный, ток, вихревой ток), в результате чего выделяется тепло.

Индукционный нагрев – форма быстрого и чистого, не загрязняющего окружающую среду, нагрева. Сама катушка не нагревается, и эффект нагрева находится под контролем. Твердотельная транзисторная технология сделала индукционный нагрев намного более простым и экономичным способом.

На рисунках 1.9 и 1.10 представлены схема индукционного нагрева и фотография индукционной печи с сайта компании, занимающейся выпуском промышленных индукционных печей [124].

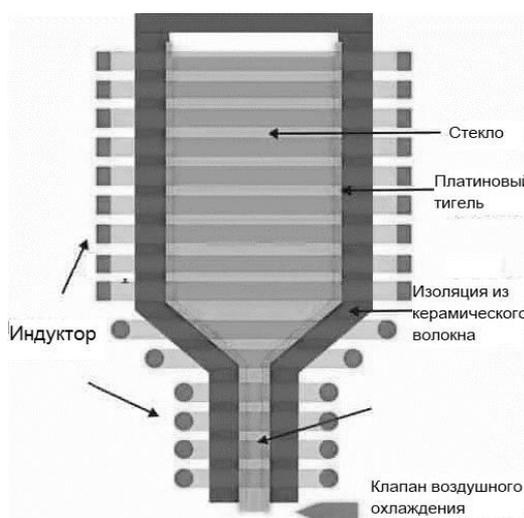


Рисунок 1.9 – Схема индукционного нагрева [124]

В патенте [117] показана возможность получения стекла методом индукционного нагрева путем разогрева стержнем из монокристаллического легированного кремния с удельным сопротивлением 1–0,5 Ом·см, запаянным в кварцевую ампулу и погружением его в шихту. Процесс гомогенизации стекломассы с целью повышения качества стекла по бессвильности проводят при вращении кварцевого тигля со скоростью 1 – 30 об/мин вокруг своей оси.

Такой способ позволяет получить качество стекла по бессвильности не ниже качества, получаемого известным способом без применения дополнительных гомогенизирующих устройств.

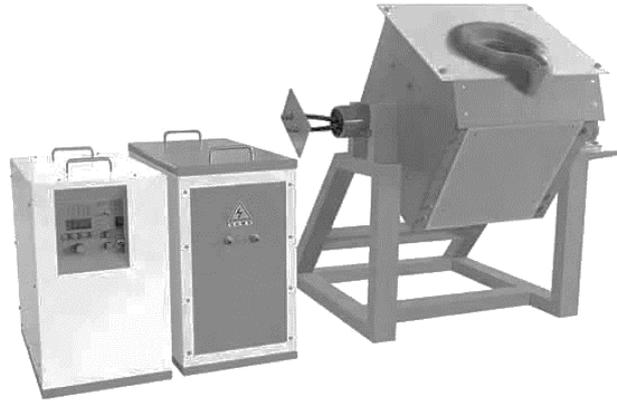


Рисунок 1.10 – Фотография индукционной печи для плавления металлов [118]

В работе [119] показана печь индукционной плавки в холодном тигле (рисунок 1.11) для плавки непроводящих материалов, которая предлагается для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО), содержащих благородные металлы, частицы которых препятствуют нормальной работе донных сливных устройств печей.

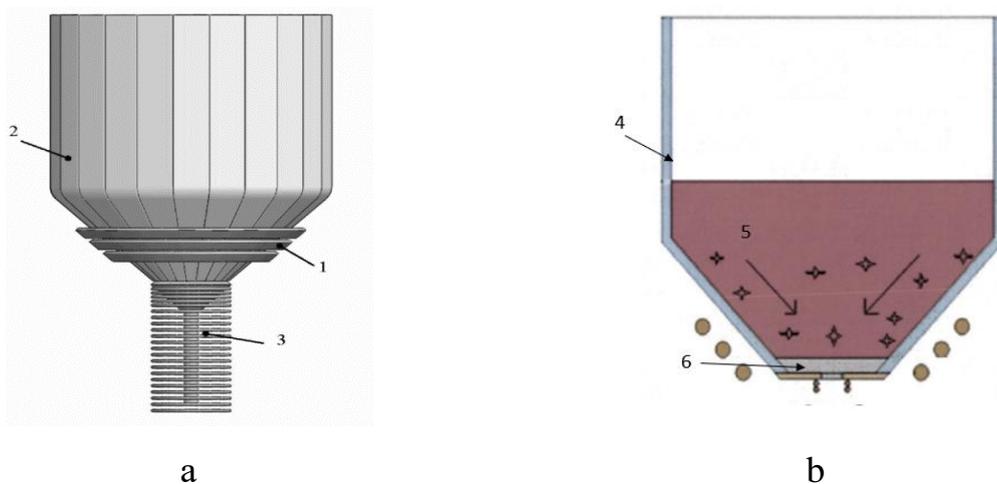


Рисунок 1.11 – Индукционная печь для остекловывания ВАО: а) 1 – индуктор; 2 – металлический водоохлаждаемый тигель; 3 – индукционное сливное устройство. б) 4 – водоохлаждаемый тигель; 5 – расплав стекла; 6 – донный гарнисаж [119]

В рассматриваемой печи расплав стекла нагревается высокочастотным магнитным полем основного индуктора конусной формы. Холодный тигель состоит из металлических секций из нержавеющей стали, расположенных и закрепленных относительно друг друга с воздушным зазором, таким образом, чтобы донная часть полости тигля образовывала конус. Магнитное поле, образованное током индуктора, проникает в расплав благодаря секционированной конструкции холодного тигля, при этом секции тигля охлаждаются проточной водой. Охлаждение секций приводит к тому, что между ними и расплавом стекла образуется слой закристаллизованного расплава «гарнисаж», препятствующий термохимическому взаимодействию расплава с секциями тигля. Основной индуктор печи запитан от транзисторного или лампового генератора с частотой колебательного контура 0,1–2,0 МГц.

При остекловывании высокоактивных отходов заполнение тигля расплавом стекла происходит до номинального уровня. После этого производится включение многовиткового индуктора сливного устройства, который питается от транзисторного генератора с частотой колебательного контура 2–20 кГц. Конструкция индуктора обеспечивает равномерный нагрев сливного устройства до его максимальной рабочей температуры 1250 °С, что обеспечивает донный выпуск расплава из печи.

Метод варки стекла в индукционных печах резко отличается от традиционных технологий выплавки стекла, которые основаны на использовании внешних источников тепла. Преимущества индукционной плавки силикатного стекла сводятся к следующим факторам.

✓ Энергоэффективность: индукционные печи позволяют достигать более высокой тепловой эффективности по сравнению с традиционными печами. Механизм прямого нагрева минимизирует теплопотери, что приводит к значительной экономии энергии и сокращению выбросов парниковых газов;

✓ Улучшенный контроль качества: точный контроль условий плавления в индукционных печах, включая температуру и однородность, позволяет производить силикатное стекло с превосходными оптическими и механическими свойствами. Это особенно выгодно для специализированных применений, требующих высококачественного стекла, таких как оптические линзы и передовая электроника;

✓ Сокращение времени плавления: индукционная плавка позволяет значительно сократить время, необходимое для плавления силикатного стекла, повышая эффективность производства. Более высокая скорость плавления имеет решающее значение для удовлетворения растущего спроса на изделия из стекла в различных секторах;

✓ Экологический аспект: благодаря возможности снижения выбросов углекислого газа и энергопотребления индукционная плавка соответствует переходу отрасли к более экологичным производственным практикам.

Несмотря на очевидные преимущества, внедрение индукционной плавки стекла сопряжено с рядом проблем.

✓ Технологическая сложность: проектирование и эксплуатация индукционных печей требуют специальных знаний, особенно в области управления электромагнитными полями и обеспечения совместимости материалов печей с высокими температурами и коррозионными расплавами стекла;

✓ Первоначальные инвестиционные затраты: первоначальная стоимость систем индукционной плавки может быть выше, чем у традиционных печей, включая затраты, связанные с передовыми системами управления и технического обслуживания;

✓ Ограничения по составам стекол: некоторые типы стекольных шихт могут создавать проблемы при индукционной плавке, что требует корректировки рецептуры шихты или процесса плавки.

С учетом того, что совершенствуются огнеупоры, способные выдерживать уникальные условия индукционной плавки, применение которых позволит продлевать срок службы печей и снижать требования к их техническому обслуживанию, а также развитие технологий управления печами, можно ожидать, что масштабирования технологии индукционной плавки для массового производства. По мере развития технологии и преодоления существующих проблем ее внедрение позволит организовать производство стекол, включая эмали, как эффективное и экологичное.

## 1.5 Постановка цели и задач исследования

Теоретический анализ исследований показал, что металлы и сплавы, широко применяемые в различных отраслях науки, техники, быта, в атмосферных условиях и агрессивных средах подвергаются интенсивному окислению. Это наносит значительный ущерб экономике, в результате коррозии ежегодно теряется около 10% мирового выпуска металлов. В связи, с чем их защита эффективными, долговечными покрытия является актуальной задачей.

Стекловидная эмаль, наносимая на металлические поверхности, ценится за свою коррозионную стойкость, долговечность и эстетические качества. Однако традиционные эмали часто выходят из строя в высоко коррозионных средах, с которыми сталкиваются в таких отраслях промышленности, как нефте- и газоперерабатывающая, например, стальные трубы для перекачки нефтепродуктов. Разработка химически стойкой эмали, сохраняющей свою целостность и функциональность, позволит решить ряд таких проблем.

В настоящее время актуальны также исследования по разработке новых видов стеклоэмалей, обладающих антибактериальными свойствами. Для придания покрытию таких дополнительных функций в состав эмали вводят различные модификаторы. К наиболее эффективным носителям антибактериальных свойств относятся катионы металлов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и т.д. При этом наибольший антибактериальный эффект наблюдается при использовании наноразмерных частиц модификатора. Наночастицы способны оказывать на патогенные микроорганизмы как ингибирующее воздействие путем абсорбции на поверхности бактерий, так и губительное при проявлении фотоэффекта.

Несмотря на то, что боросиликатные эмали обладают рядом преимуществ, их применение и эксплуатационные характеристики являются предметом постоянных исследований, направленных на решение таких проблем, как повышение стойкости, улучшение сцепления с подложками,

разработка экологически чистых составов и придание эмалям полифункциональных свойств. Как показывает анализ литературных источников, благодаря модификации силикатных эмалей путем введения в их состав определенных компонентов и оптимизации технологии фритт, эмалевым покрытиям можно придавать новые функциональные свойства, что является актуальным направлением исследований.

Работа основана на гипотезе о возможности регулирования свойствами силикатных эмалей путем введения в состав добавок оксида цинка с учетом количества и размера его частиц, а также возможности получения фритты более энергоэффективным способом, по сравнению с классическим стекловарением.

Целью данной работы является разработка составов и технологии боросиликатных эмалей, обладающих улучшенными свойствами и антибактериальной способностью, в зависимости от количества введенного в состав оксида цинка и дисперсности его частиц.

Для решения поставленной цели решался ряд задач:

1. Исследование влияния оксида цинка на свойства фритт и эмалей для черных металлов;
2. Разработка составов фритт и технологии получения эмали, обладающей повышенной белизной, растекаемостью, химической стойкостью для чугунной подложки;
3. Исследование процесса варки фритты методом индукционного нагрева;
4. Разработка состава эмали для стальной подложки, обладающей антибактериальными свойствами.

Достижения в области силикатных покрытий открывают перспективы для создания эмалей следующего поколения с улучшенными свойствами и расширенным потенциалом применения.

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

### 2.1 Характеристика сырьевых материалов

#### 2.1.1 Сырьевые материалы для получения функциональной боросиликатной эмали

Сырье, применяемое для варки фритты, включает основные и вспомогательные компоненты, придающие эмалевому покрытию определенные свойства:

- оксиды стеклообразователи ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) придают эмалям аморфную структуру;
- оксиды модификаторы ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) снижают температуры варки фритты и обжига при эмалировании изделия;
- оксиды металлов переменной валентности, такие как  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , усиливают адгезию покрытия к металлу;
- оксиды ( $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ) улучшают и придают эмалям определенные функциональные свойства.

Для синтеза боросиликатной эмали использовали сырьевые материалы, химический состав которых приведен в таблицах 2.1 и 2.2. Основным компонентом всех силикатных эмалей является оксид кремния, его главным источником сырья является песок. Для варки стекла в работе использован кварцевый песок с содержанием  $\text{SiO}_2$  более 99 масс. %, что соответствует марки ООВС-015-1. Оксид алюминия вводили через глинозем марки «Г-0»,  $\text{TiO}_2$  марки «ОСЧ».

Для снижения температуры варки и обжига экспериментальных эмалей применяли следующие компоненты: кальцинированную соду, борную кислоту, карбонат кальция, нитрат калия, которые вводили в виде чистых компонентов, отвечающих требованиям определенных ГОСТов.

Для придания экспериментальным эмалям заданных эксплуатационных свойств (КЛТР, белизны, химической стойкости, сцепления, растекаемости и антибактериальных свойств) дополнительно использовали компоненты марки «ЧДА»: ZnO, TiO<sub>2</sub>, CuO, CoO, NiO, фтор вводили сверх 100 % через криолит (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) марки «КА». Для введения в состав шихты Li<sub>2</sub>O использовали углекислый литий марки «ХЧ» ТУ6-09-3728-83.

Таблица 2.1 – Химический состав основных сырьевых материалов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Δm <sub>мп.</sub>	Σ, %
Кварцевый песок	99,46	0,35	0,17	–	–	–	–	–	–	0,02	100
Оксид магния	–	–	98,0	–	–	–	–	–	–	2,0	100
Глинозем	–	98,74	–	–	–	–	–	–	–	2,26	100
Борная кислота	–	–	–	–	–	–	56,5	–	–	43,5	100
Карбонат натрия	–	–	–	58,17	–	–	–	–	–	41,83	100
Криолит	–	26,97	–	26,59	–	–	–	–	46,34	0,1	100
Селитра калиевая	–	–	–	–	46,52	–	–	–	–	53,48	100
Оксид титана	–	–	–	–	–	96,7	–	–	–	3,3	100

\* Δm<sub>мп.</sub> – потери при прокаливании в мас. %

Таблица 2.2 – Химический состав вспомогательных компонентов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %								Δm <sub>мп.</sub>	Σ, %
	MnO <sub>2</sub>	CoO	NiO	CuO	ZnO	Li <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Пирролюзит	90,0	-	-	-	-	-	-	-	10,0	100
Оксид кобальта	-	99,0	-	-	-	-	-	-	1,0	100
Оксид никеля	-	-	99,0	-	-	-	-	-	1,0	100
Оксид меди	-	-	-	99,0	-	-	-	-	1,0	100
Оксид цинка	-	-	-	-	99,50	-	-	-	0,5	100
Карбонат лития	-	-	-	-	-	40,4	-	-	59,6	100
Оксид железа (III)	-	-	-	-	-	-	99,00	-	1,0	100

Эмаль получали из фритты – стекловидного продукта плавления и химических реакций в шихте. При составлении шихты учитывался процент улетучивания следующих компонентов: F–30 %, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15 %, Na<sub>2</sub>O– 3,2 %, К<sub>2</sub>O–12 %, ZnO–4% [23]. Предварительно шихту уплотняли, для этого ее увлажняли водой до 5 масс. % и прессовали, прессовки высушивались при комнатной температуре и далее использовались для стекловарения. Такая технологическая операция улучшает однородность силикатного расплава.

Для нанесения эмали на металл применяли шликерную технологию. Состав грунтового шликера для чугуна и покровного шликера для стали приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав шликера грунтовой и покровной эмали

Компоненты	Содержание компонентов в шликере, в.ч.	
	грунтовым (для чугуна)	покровном (для стали)
Фритта	90	100
Песок	100	20
Борная кислота	3,6	-
Бура	3	-
Нитрит натрия	100	0,4
Тринатрийфосфат	100	-
Глина	23	5
Вода дистиллированная	110	50
Оксид цинка	-	1,0

Для приготовления шликера в составы вводили глину формовочную (ГОСТ 322-93 марка М1, «Кайлинское месторождение»). Задача исследования, чтобы разрабатываемая эмаль отвечала следующим требованиям: коэффициент термического расширения  $90\text{--}130 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , растекаемость не менее 45 мм (ГОСТ Р 52569 - 2006).

Для создания антибактериального покрытия проводились исследования по корректировке стандартной фритты марки ЭСП-117 (ГОСТ 24405-80. Эмали силикатные (фритты)), предназначенной для получения белых покровных

стальных изделий. Фритта данной марки имеет значение коэффициента линейного термического расширения (ТКЛР) в пределах  $85 - 115 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  и растекаемость от 30 до 55 мм. Состав шликеров представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Состав шликера

Компонент шликера	Компонентный состав шликера, г	
	Грунтовый	Покровный
Фритта	100	100
Песок	15	–
Глина	6	5
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,5	–
$\text{K}_2\text{CO}_3$	–	0,15
$\text{H}_2\text{O}$ дистиллированная	50	50

Составленную, отвешенную в заданных пропорциях и смешанную стекольную шихту загружали в корундовые тигли и помещали в холодную электрическую печь с карбидными нагревателями. Варку фритты вели при температуре 1250–1300 °С с выдержкой 1 час. Охлаждение сваренной стекломассы проводили методом мокрой грануляции в холодной воде.

Далее предварительно подготовленные стальные образцы обливали шликером и подвергали сушке в сушильном шкафу MDL 115 при температуре 100 °С в течение 60 минут. Обжиг эмалевого покрытия вели в муфельной электрической печи при температуре  $850 \pm 50^\circ\text{C}$  с выдержкой от 3 до 5 мин.

В качестве модификатора для придания антибактериальных свойств покрытию использовали оксид цинка, полученный электродуговым методом (ИФПМ РАН СО г. Томск). Средний размер частиц оксида цинка составляет 50 нм, что подтверждается данными лазерной дифракции (рисунок 2.1), проведенной на дифракционном анализаторе SALD-7101 фирмы Shimadzu. По данным оптического эмиссионного спектрального анализа (растровый электронный микроскоп JEOLJSM – 7500FA) видна коротко столбчатая форма частиц ZnO (рисунок 2.2).

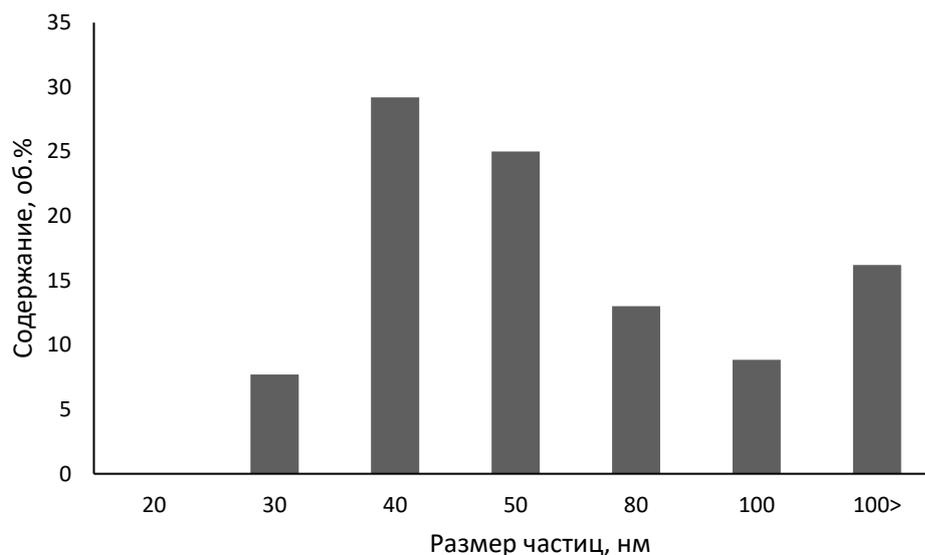


Рисунок 2.1 – Распределение частиц по размерам оксида цинка по результатам лазерной дифракции

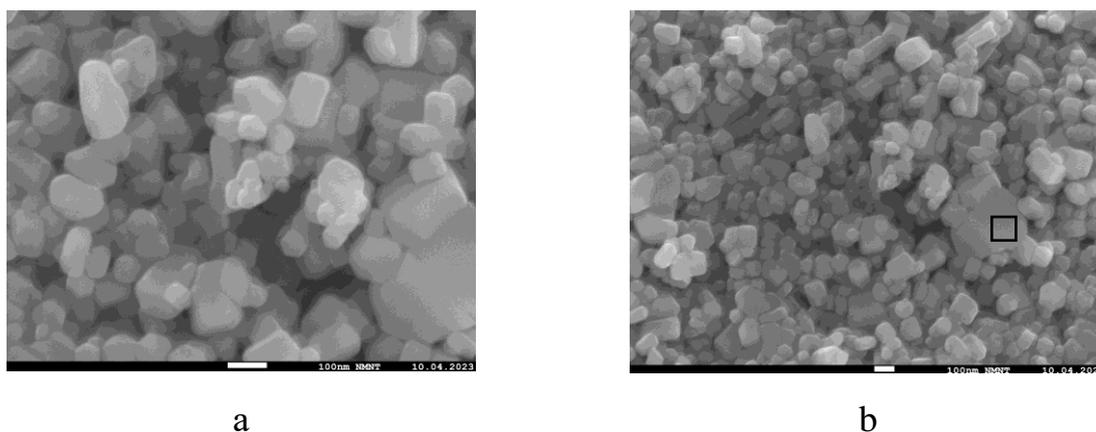


Рисунок 2.2 Электронные микроснимки образцов нанопорошка оксида цинка при разном увеличении: а)  $\times 10^5$ ; б)  $\times 50^3$

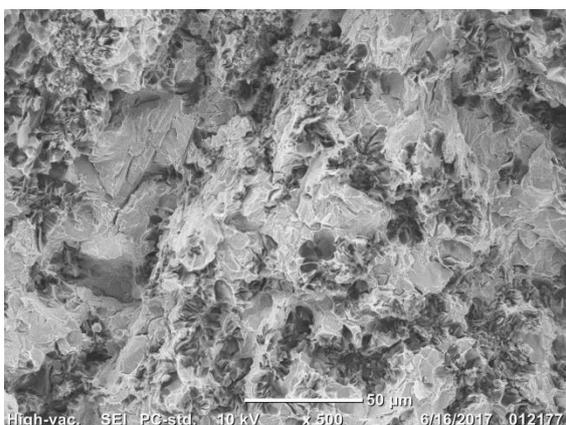
Поскольку большинство оксидов металлов начинают проявлять антибактериальные свойства при размере частиц  $< 100$  нм, то выбранные частицы оксида цинка по этому параметру соответствуют поставленной задаче.

## 2.1.2 Характеристика и подготовка металлической подложки

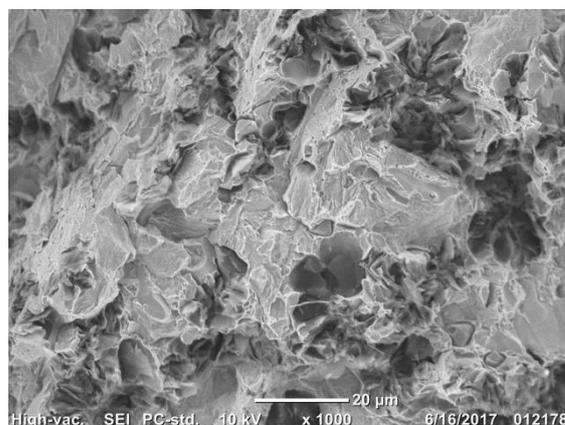
В качестве металлической подложки для белой эмали использовали пластины чугуна. По данным оптического эмиссионного спектрального анализа (спектрометр PMI-MasterSort) в состав исследуемых образцов чугуна входит углерод, кремний, марганец и хром, также присутствуют примеси никеля, меди, ванадия, титана и ниобия, содержание которых не превышает сотых долей (таблица 2.5). На электронных снимках чугуна видно присутствие пластинчатого и мелко-завихренного графита (рис. 2.3).

Таблица 2.5 Элементный состав чугуна

Содержание элементов, масс. %									
Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Ti	Nb
92,13	2,9	3,89	0,79	0,15	0,01	0,04	0,05	0,02	0,02



а



б

Рисунок 2.3 – Электронные микроснимки образцов чугуна (темное поле – включения графита): а)  $\times 500$ ; б)  $\times 1000$

Экспериментально полученное значение ТКЛР образца промышленного чугуна составляет  $113 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , в интервале 20–400  $^\circ\text{C}$ , что отражено на

дилатометрической кривой (рисунок 2.4) и составляет около 22 %, между значениями грунтовой эмали и чугуна.

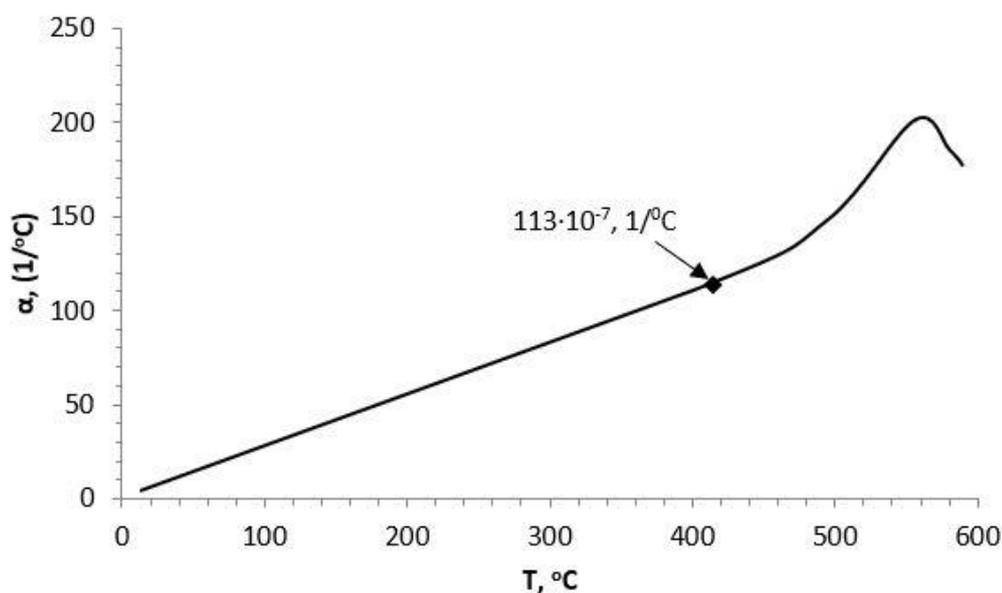


Рисунок 2.4 – Дилатометрическая кривая чугуна

В качестве металлической подложки для химически стойкой и белой антибактериальной эмали выбрана сталь марки Ст3. Из данной стали производят элементы металлоконструкций сварного и не сварного типа, листовой и фасонный прокат пятой категории, профильный прокат: уголки, рельсы, швеллеры, трубы. Сталь Ст3 обладает не высокими показателями ТКЛР (100–400 °C)  $116\text{--}136 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [139] в сравнении с другими марками не легированных сталей, что важно при получении фритт эмалей с высокими показателями химической устойчивости. Металлоконструкции из стали Ст3 занимают лидирующие позиции по объёму потребления чёрного металла на территории СНГ. Сталь Ст3 позволяет существенно сэкономить бюджет на строительстве сооружения в сравнении с использованием дорогостоящих легированных аналогов.

В состав исследованных образцов стали входит углерод, кремний, марганец, никель, медь, хром, а также вредные примеси: сера, фосфор, мышьяк их содержание не превышает сотой доли процента (таблица 2.6).

Экспериментально полученное значение ТКЛР образца промышленного стали Ст3 составляет  $122 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , в интервале 20–400  $^\circ\text{C}$ , что отражено на дилатометрической кривой (рисунок 2.5).

Таблица 2.6 - Элементный состав стали Ст3

Содержание элементов, масс. %									
Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	S	P	As
98,51	$\geq 0,15$	0,26	0,4	<0,3	<0,3	0,21	<0,05	<0,04	0,08

Способы подготовки изделий к эмалированию из цветных и черных металлов различные, но их основная цель – очистить поверхность от окислов и загрязнений. Чугун перед эмалированием подвергали механической очистке металлической щеткой, после промывали дистиллированной водой и сушили. Стальные изделия готовились из листового проката в лаборатории, на котором находится значительное количество загрязнений, которые могут ослабить сцепление эмали с металлом и привести к образованию дефектов эмалевого покрытия.

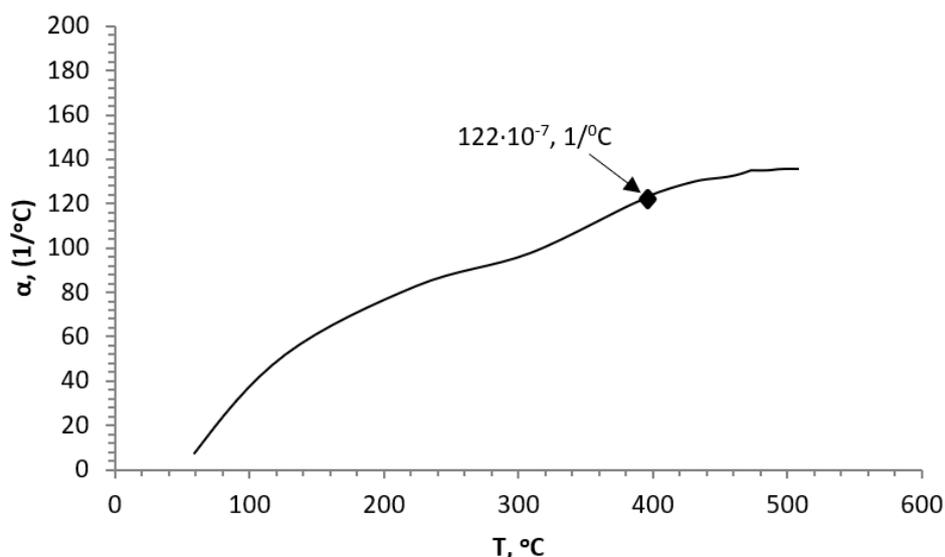


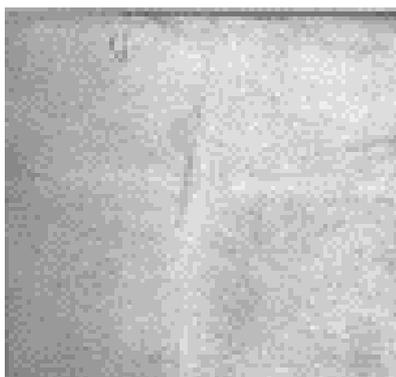
Рисунок 2.5 – Дилатометрическая кривая стали Ст3

Загрязнения первой группы (твердые оксидные и солевые образования) удаляли травлением с последующей тщательной промывкой. Загрязнения второй группы (масляные, жировые и эмульсионные пленки) растворяли в растворе NaOH. Загрязнения третьей группы (загрязнения случайного характера) часто не поддаются воздействию обычно применяемых средств очистки. Удаление этих загрязнений происходит вместе с поверхностными слоями стали при превращении последних в окалину или растворении их в кислотах ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ). Составы растворов и режимы предварительной обработки стали приведены в таблице 2.7.

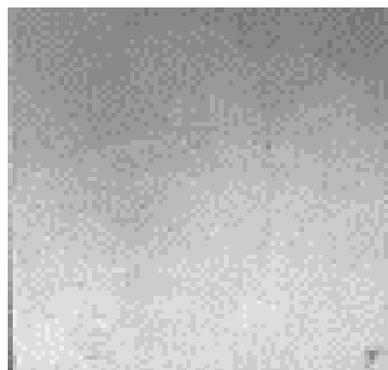
Таблица 2.7 – Состав растворов и режимы предварительной обработки стали

№	Вид обработки	Компоненты	Количество, масс. %	Температура раствора, °С	Время выдержки, мин
1	Механическая очистка	наждачная бумага (зернистость Р400)	-	-	-
2	Промывка сточной водой	Вода	-	20	-
3	Обезжиривание	NaOH	10 – 20	20	5
4	Обезжиривание	$H_2SO_4$ раст.	7,5	20	5
		$H_3PO_4$ раст.	5		10
5	Промывка	$H_2O_{дис.}$	-	20	-
6	Травление	HCl	20	80	1
7	Промывка	$H_2O_{дис.}$	-	20 - 50	-

После травления пластины промывались холодной водой, далее чистым спиртом и высушивались в сушильном шкафу при 100 °С в течение 3-5 минут. На рисунке 2.6 представлены фотографии стальных подложек после травления. Оптимальным способом травления пластин выбрана обработка HCl (нагретой до 80 °С) в течение одной минуты.



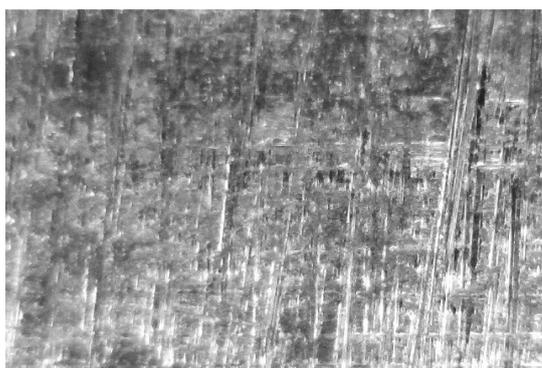
а



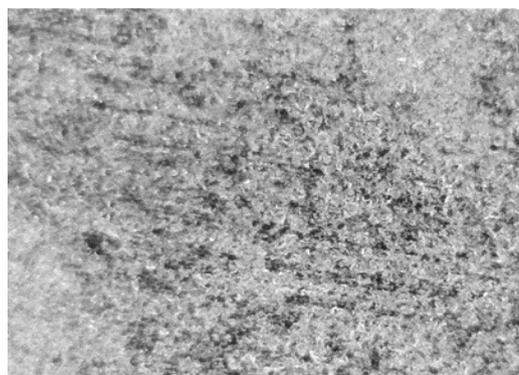
б

Рисунок 2.6 – Фото стальной подложки после травления серной кислотой (а) и соляной кислотой (б)

На электронных снимках стали можно увидеть разницу в поверхности до очистки и после перед началом эмалирования (рисунок 2.7).



а



б

Рисунок 2.7 – Электронные микроснимки образца стали Ст3:  
а) до очистки; б) после очистки

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Методы исследования технологических свойств фритты и физико-химических характеристик эмалевого покрытия

Физико-химические свойства синтезированных фритт и полученных на их основе эмалевых покрытий определяли по методикам соответствующих ГОСТов: Р 24405-80 «Эмали силикатные (фритты). Технические условия», Р 52569-2006 «Фритты. Технические условия», 24788-2001 «Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия». Применялся комплекс физико-химических методов, таких как микроструктурный, дифференциально-термический, и рентгенофазовый анализы.

Основными технологическими свойствами фритты являются растекаемость и коэффициент термического расширения, эксплуатационными и декоративными свойствами эмалевого покрытия выбраны химическая устойчивость и белизна. Используются следующие методы определения данных характеристик.

#### *Определение растекаемости фритты*

Исследование проводили согласно требованиям международного стандарта ISO 4534-80 «Vitreous' enamels. Determination of viscosity characteristics. Testing for spreading» аналогичному ГОСТу Р 52569-2006 «Фритты. Технические условия». Растекаемость вычисляли по длине растекания образца в виде цилиндра с помощью поворотной рамки (рисунок 2.8). Образец готовили методом полусухого прессования под давлением 5 МПа.

Образцы испытуемой эмали и эталона помещали на пластину, вносили в предварительно нагретую до  $(860 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  печь, устанавливали в горизонтальном положении. Рамку с пластиной выдерживали в течение 1 минуты, потом рамку наклоняли под углом  $45^\circ$  и выдерживали в течение 2

минуты. Максимальное значение длины и ширины растекания измеряли в миллиметрах, показатель растекаемости рассчитывали по формуле (2.1).

$$F_1 = l_t / l_r \quad (2.1)$$

где  $l_t$  – длина растекания испытуемой эмали, мм;  $l_r$  – длина растекания стандартного образца эмали, мм.

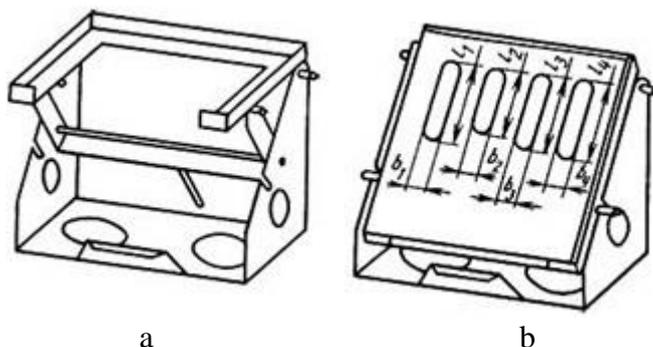


Рисунок 2.8 – Поворотная рамка для определения растекаемости эмали:  
а – в горизонтальном положении б – пластина и четыре опытных образца

### ***Определение коэффициента термического расширения фритты***

Исследование проводили на горизонтальном цифровом dilatометре Dil 402 PC (фирма NETZSCH) по европейскому стандарту ISO 17562: 2001E. Для измерения готовили образцы размером 5x30 мм в форме параллелепипеда путем полусухого прессования. Образец обжигали при температуре 600 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Затем образцы термообработывали при 850 °С в течение 2 ч до получения кристаллизационной структуры. Коэффициент термического линейного расширения определяли по уравнению (2.2):

$$\alpha = \Delta L / L \cdot \Delta T, \quad (2.2)$$

где:  $\Delta L$ -изменение длины,  $L$ -исходная длина,  $\Delta T$ -разность температур.

### ***Определение химической стойкости эмалевого покрытия***

Контроль химической стойкости – важная операция в процессе производства эмалированных изделий, так как эмалевые покрытия под действием различных реагентов постепенно разрушаются. Внешне это проявляется в потере блеска, затем изделие становится матовым,

шероховатым. В данной работе выбран следующий метод определения химической стойкости – метод штриха и потерей массы образцов эмали в ходе кипячения в агрессивной среде.

По ISO 28706-1:2008 (E) «Стекловидные и фарфоровые эмали. Определение стойкости к химической коррозии» определяли химическую стойкость для белой боросиликатной эмали для чугуна и белой эмали с антибактериальными свойствами.

По данному методу готовили 10 % раствор лимонной кислоты. На поверхность эмали помещали фильтровальную бумагу, смачивали приготовленным раствором лимонной кислоты и накрывали крышкой. Время проведения испытания 15 минут, потом удаляли фильтровальную бумагу, образец промывали водой и высушивали. Результат определения химической стойкости оценивали через 2 часа по визуальному осмотру, тест на удаление отметки карандаша на испытуемой поверхности сухим и мокрым способом (рисунок 2.9). По результатам испытания эмали присваивали класс стойкости, который увеличивается в ряду  $A \rightarrow A^+ \rightarrow AA$ .



Рисунок 2.9 – Схема тестирования химической стойкости эмали

По ГОСТу Р 52569-2006 «Фритты. Технические условия» определяли химическую устойчивость эмали для покрытия трубопроводов. Метод основан на определении потери массы фритты после воздействия растворов кислот, солей и щелочей, имитирующих условия эксплуатации изделий. Определение потери массы проводят на двух параллельных пробах фритты.

Отбирали пробу экспериментальной фритты для эмалирования труб массой 3 г, в коническую стеклянную колбу емкостью 250 мл и приливали 150 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. Колбу помещали в предварительно нагретую до температуры  $(120 \pm 2)$  °С глицериновую баню, имеющую подставку, допускающую циркуляцию глицерина (воды), с подсоединенным обратным водяным холодильником (рисунок 2.10). Уровень холодного глицерина (воды) над двойным дном 1,5 – 2,0 см. Контроль температуры глицерина (воды) в бане проводят с помощью термометра, помещенного в глицерин (воду) на 2 см. Раствор с навеской кипятят в течение 2 ч. Кипение раствора должно быть умеренным без выбросов его в холодильник. После окончания кипячения колбу охлаждают в ванне с холодной водой в течение 5 мин, затем раствор сливают, а навеску помещают на фильтр и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на кислоту в промывочных водах индикатором метиловым оранжевым. Промытую в воде навеску дополнительно промывают спиртом, высушивают при температуре 105 °С – 120 °С до постоянной массы, и взвешивают.

Химическую стойкость фритты  $X$ , %, вычисляли по формуле (2.3)

$$X = \frac{m_1 + m_2}{m_2} \cdot 100 \quad (2.3)$$

где  $m_2$  – масса навески до испытания, г;

$m_1$  – масса навески после испытания, г.

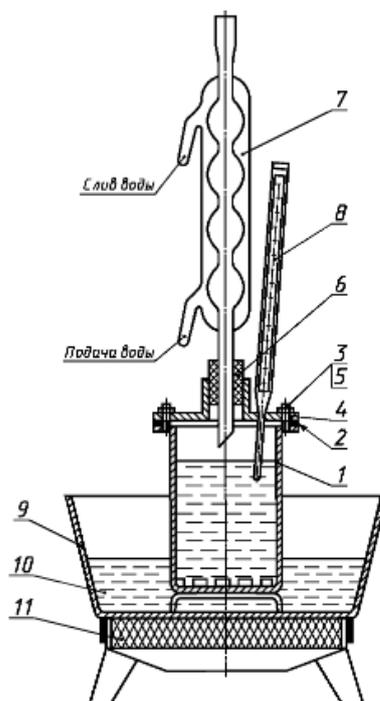


Рисунок 2.10 – Схема прибор для испытания фритт на химическую стойкость: 1 – стакан; 2 – резиновая прокладка; 3 — гайка; 4 — крыш- резиновая пробка; 7 - ка; 5 - шпилька; 6 холодильник; 8 – шариковый термометр; 9 – ванна; 10 — вода; 11 – электроплит [ГОСТ Р 52569-2006]

### *Дифференциальный термический анализ*

Для анализа структурных превращений в эмалевых покрытиях во время обжига использовали дифференциально-термический анализ (ДТА). Этот метод исследования заключается в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном), не претерпевающим никаких изменений в рассматриваемом температурном интервале. При физических и химических превращениях вещества энергия в виде теплоты может поглощаться или выделяться из него. Исследования проводили с помощью прибора синхронного термического анализа ТГДТА/ДСК STA 449 Jupiter (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Прибор синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449 Jupiter

### ***Рентгенофазовый анализ фритт и эмалей***

Рентгенофазовый анализ проводили для установления фазового состава синтезированных фритт и эмалей. Исследования проводились на базе НОЦ имени Н.М. Кижнера ТПУ с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на основе рентгенооптической схемы Брэгга – Брентана. Установка обеспечивает диапазон измерения углов  $2\theta$  от  $100^\circ$  до  $167^\circ$  при источнике излучения в виде рентгеновской трубке БСВ – 29 медный анод. Предварительная подготовка образцов представляла собой измельчение до порошкового состояния с размерами частиц менее  $63 \text{ мкм}$ .

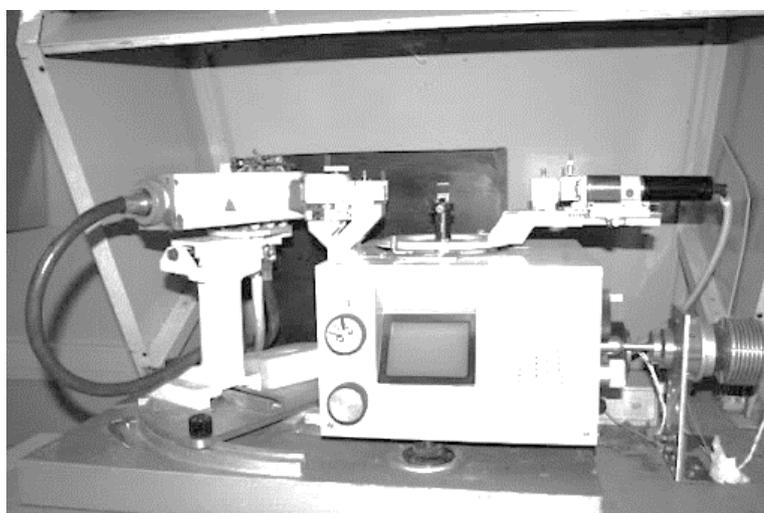


Рисунок 2.12 – Дифрактометр «ДРОН-3М»

Качественная интерпретация измерений проводилась с использованием ПО «Crystallographica Search – Match», обладающего обширной базой эталонных рентгенографических данных. Количественный анализ для определения содержания аморфной и кристаллической фаз в синтезируемом ПСК осуществляли путем применения ПО Renex. Принцип действия программы основан на измерении площади пиков фаз с дальнейшим расчетом количества кристаллической фазы по формуле 2.4.

$$K_{рф} = \frac{1}{1 - \frac{\sum S_{кр}}{\sum S_{ам}}} \cdot 100, \% \quad (2.4)$$

где  $K_{рф}$  – объемное содержание кристаллической фазы,  $\sum S_{кр}$  – сумма площадей пиков кристаллической фазы,  $\sum S_{ам}$  – сумма площадей областей аморфного гало.

### *Структурный анализ эмалей*

Изучение микроструктуры силикатных эмалей осуществляли с помощью оптической микроскопии при использовании USB Digital Microscope 800x, позволяющего достичь увеличение объекта от 20 до 800 раз. Так же применяли настольный сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6000 (рисунок 2.13), обладающий способностью увеличения от 10 до 60000 раз.



Рисунок 2.13 – Электронный микроскоп JSM–6000

### ***Определение коэффициента диффузного отражения эмали***

Для исследования белизны силикатного покрытия определяли коэффициент диффузного отражения с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2. (рисунок 2.14). Данный прибор предназначен для измерения коэффициента зеркального отражения при геометрии освещения-наблюдения 45град/45град и коэффициента яркости при геометрии освещения-наблюдения 45<sup>0</sup>/0<sup>0</sup> направленного светового потока от поверхности лакокрасочных покрытий в видимой области спектра с целью количественной оценки зрительного восприятия человеческим глазом степени блеска (ГОСТ 896-69) и белизны указанных покрытий соответственно. Блескомер предназначен для применения во всех отраслях промышленности, где применяются или выпускаются изделия с лакокрасочными и глазурными покрытиями.



Рисунок 2.14 – фотоэлектрический блескомер ФБ-2

### ***Исследование адгезионных свойств эмалей***

Определение адгезии эмали к металлу проводили согласно ГОСТ Р 52569-2006 (Фритты. Технические условия). Для проверки соответствия эмалевых покрытий требованиям прочности сцепления покрытия с металлической подложкой использовали образцы в виде пластин из стали размером  $(100 \pm 3) \times (60 \pm 3) - 0,5$  мм. Изгиб образцов проводили с помощью

специального приспособления в соответствии с рисунком 2.15. Данный метод основан на оценке в баллах состояния поверхности образца с грунтовым покрытием после изгиба на  $180^\circ$  на жестко закрепленной оправке радиусом 4 мм. Образец устанавливают в оправку механизма и проводят изгиб. Эмалевое покрытие должно быть с наружной стороны изогнутого образца.

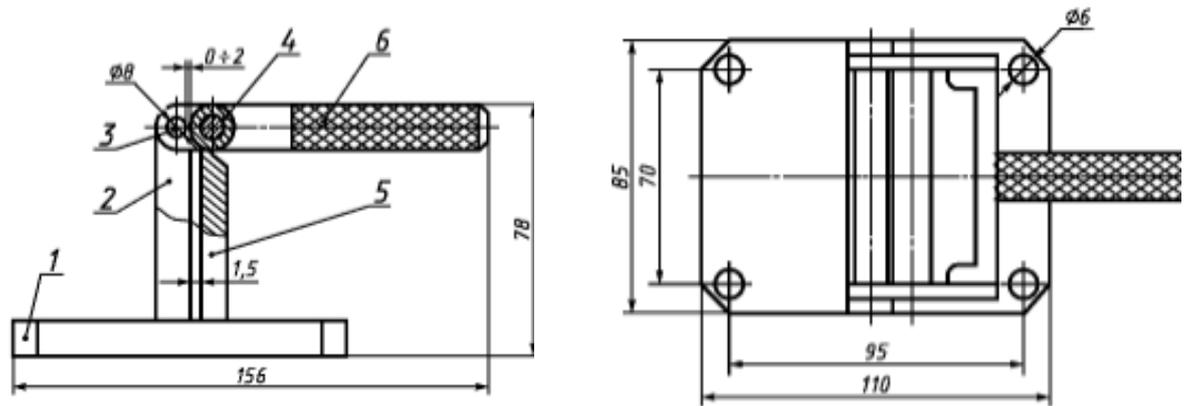


Рисунок 2.15 – Механизм для оценки прочности сцепления эмалей со стальной поверхностью

Прочность сцепления в баллах оценивают сравнением степени разрушения эмалевого покрытия на образце в соответствии с таблицей 2.8.

Таблица 2.8 – Оценка сцепления эмали со стальной поверхностью

Характер откола эмали после испытания образца на прочность сцепления	Оценка, баллы	Площадь откола эмалевого покрытия от поверхности стали, %
	1	80 – 90
	2	50 – 60
	3	20 – 30
	4	1 - 10
	5	< 1

## 2.3 Методология работы и структурно-методологическая схема исследований

Методология работы построена на гипотезе о возможности получения боросиликатных покрытий для черных металлов (чугун, сталь), обладающих повышенной химической стойкостью и антибактериальными свойствами, путем введения модифицирующей добавки оксида цинка с учетом дисперсности и концентрации его частиц.

Работа проводилась поэтапно по представленной методологической схеме исследования (рисунок 2.16). Согласно методологической схеме, работа состоит из трех блоков, посвященных разработке эмалей для чугуна, для стальных трубопроводов и санитарно-технических изделий с антибактериальными свойствами.

На первом этапе исследования разрабатывалась белая титано-боросиликатная эмаль с заданными физико-химическими свойствами: химическая стойкость (класс А+), растекаемость фритты на менее  $52 \pm 1$  мм, белизна покрытия – коэффициент диффузного отражения не менее 83 %.

На втором этапе исследования разрабатывалась боросиликатная фритта повышенной химической стойкости для стальных трубопроводов с заданными свойствами: не более 0,65 % потери массы после воздействия 20%-ного раствора соляной кислоты, растекаемость фритты не менее 40 мм, коэффициент термического расширения ( $90 - 130$  °С<sup>-1</sup>), сцепление с металлом не менее 4 баллов.

На этом этапе исследовалась возможность получения данной эмали способом индукционного нагрева. Экспериментальным путем сравнивались затраченная мощность индукционной установки и продолжительность варки шихты исследуя, лимитирующую стадию стеклообразования при сравнении с варкой фритты стандартным способом.

На третьем этапе исследования в состав покровного шликера белой боросиликатной эмали вводили наноразмерные частицы оксида цинка. По

результатам исследования силикатного покрытия на антибактериальные свойства определяли наиболее оптимальную концентрацию наночастиц для получения наилучшего эффекта, а также условия равномерного распределения нанопорошка в шликере.



Рисунок 2.16 – Структурно-методологическая схема исследования

### **3 РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ БЕЛОЙ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКОЙ БОРОСИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ ЧУГУННОЙ ПОДЛОЖКИ**

В данной главе стояла задача разработать покровную эмаль для чугуна, которая, наряду с высокими значениями растекаемости (не менее  $60 \pm 10$  мм) и КТР ( $110 \pm 10 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$ ), обладает химической устойчивостью не ниже класса А+ и белизной не менее 80 % коэффициента диффузного отражения. Комплексное сочетание данных свойств затруднено из-за противоположной направленности характеристик. В настоящее время для эмалирования стали и чугуна на практике чаще всего используют белые легкоплавкие эмали на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  системы с добавлением оксидов титана, оксидов фосфора и щелочных металлов.

#### **3.1 Влияние химического состава фритты системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ на физико-химические свойства эмали**

Для эмалирования поверхностей стальных и чугунных изделий наибольшее распространение получили титансодержащие фритты, химический состав которых соответствует ГОСТу 24405-80 «Эмали силикатные (фритты)». При разработке химически стойкой эмали учитывали следующие известные факторы [138]:

- высокая химическая стойкость эмали обеспечивается содержанием стеклообразователя ( $\text{SiO}_2$ ) не менее 30-45 мас. %;
- при содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  в количестве до 18 % химическая устойчивость повышается, свыше 20 % обычно падает;
- щелочные оксиды, в том числе фториды, понижают химическую стойкость стекол и эмалей;
- при частичной замене оксида натрия на оксид калия, или оксид лития химическая устойчивость стекла повышается;

- при замене оксидов щелочных металлов на оксиды щелочноземельных металлов химическая устойчивость растёт, оксид кальция повышает устойчивость эмали к щелочным растворам;

- $Al_2O_3$  повышает устойчивость стекол и эмалей.

Для получения белой эмали с заданным комплексом свойств руководствовались вышеизложенными данными, а также с учетом того, что эмаль для чугуна должна иметь более высокую растекаемость и более высокий коэффициент термического расширения, по сравнению с эмалью для стали, так как у чугуна более высокая пористость и низкая теплопроводность. Кроме того, качественное эмалирование чугуна получается только при двухслойной эмали т.е. обязателен грунтовый слой.

Первоначально выбраны две промышленно выпускаемые эмали отечественного и импортного производства, которые относятся к системе  $Na_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$ . Энергодисперсионный анализ оксидного состава эмалей приведен в таблице 3.1. Сравним данные составы со стандартной эмалью марки ЭСП-122 (ГОСТ 24405-80), которая предназначена для нанесения на стальную поверхность, покрытую грунтом:

- пониженное содержание  $SiO_2$  и  $TiO_2$ , повышенное содержание  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в эмали силикатной покровной российского производства (ЭСП-р);

- повышенное содержание  $SiO_2$  и более низкое содержание  $Al_2O_3$  в эмали силикатной покровной импортного производства (ЭСП-и), остальные оксиды попадают в стандартные интервалы.

Для рассматриваемых эмалей экспериментальным путем определены значения растекаемости фритты и класс химической стойкости эмали по ISO 28706-1:2008(E) «Стекловидные и фарфоровые эмали. Определение стойкости к химической коррозии». Эксперимент показал, что эмаль ЭСП-р имеет хорошую растекаемость 54 мм, но низкую химическую стойкость. В то время, как эмаль ЭСП-и отвечает классу А+, но не подходит к чугуну по растекаемости 38 мм. Поэтому за базовый состав фритты выбран

экспериментальный состав (ЭСП-э), который отличается от импортной эмали более низким содержанием  $\text{SiO}_2$  и более высоким содержанием  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Данный состав попадает в рекомендуемые стандартом интервалы по содержанию оксидов.

Таблица 3.1– Результаты энергодисперсионного анализа эмалей

Обозначение эмали	Содержание оксидов, мас. %								
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	+F
ЭСП-р	22,11	18,31	29,06	3,65	15,34	7,68	0,33	3,52	2,78
ЭСП-и	45,24	1,73	17,57	4,14	12,92	17,15	0,51	0,75	2,93
ЭСП-122	39-42	3-7	16-19	2-4	11-15	15-18	1-2	1-5	1-3,5
ЭСП-э	40,5	5,0	17,5	3,0	13,0	16,5	1,5	3,0	2,5

Для сравнительного анализа свойств экспериментальной фритты и фритты промышленных составов проведен расчет (программа Sky Glass) таких показателей, как ТКЛР ( $\alpha$  в интервале 20 – 400 °С), поверхностное натяжение ( $\sigma$  при 900 °С), и значение температур, соответствующих логарифму вязкости 1, 2, 3, 4 (вязкость в интервале ( $T_1 - T_2$ ) соответствует температурам варки стекла, ( $T_3 - T_4$ ) температурам эмалирования) (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Рассчитанные свойства эмалей

Обозначение эмали	Расчетные характеристики фритты					
	$\alpha \cdot 10^{-7}$ , 20 – 400 °С	Температура при $\log \eta$				$\sigma$ при 900 °С, мН/м
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	
ЭСП-р	96,50	1070	929	830	765	213,7
ЭСП-и	90,16	1146	988	886	813	220,7
ЭСП-э	89,00	1189	1022	908	827	230,6

По расчетным данным видно, что самое высокое значение ТКЛР имеет эмаль российского производителя (ЭСП-р). Согласно ГОСТ Р 52569-2006 значение ТКЛР покровной белой эмали для чугунных изделий должно находиться в пределах  $(110-120) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , в который не попадает ни одна

эмаль. Температуры варки и эмалирования отечественного состава ЭСП-р ниже, по сравнению с импортным (ЭСП-и) и выбранным для эксперимента (ЭСП-э). Значение поверхностного натяжения расплава эмали при 900 °С в среднем должно составлять: для грунтов около 290 мН/м, для борных эмалей 250–270 мН/м. Для большей растекаемости эмали по металлу в большинстве случаев стремятся к меньшему значению поверхностного натяжения. Рассчитанные значения поверхностного натяжения исследуемых образцов также не соответствуют оптимальным.

Для получения фритты выбранного базового состава проведен подбор сырьевых материалов, химический состав которых приведен в табл. 2.1 (глава 2). Для введения фтористых соединений опробовано три варианта компонентов: криолит, кремнефтористый натрий и плавиковый шпат (таблица 3.3). Составы рассчитанных шихт с криолитом ЭСП-э.1, кремнефтористым натрием ЭСП-э.2 и плавиковым шпатом ЭСП-э.3 приведены в таблицах 3.4 – 3.6.

Таблица 3.3 – Химический состав фтористых компонентов

Обозначение эмали	компонент	Содержание оксидов и фтора, мас. %				
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	F
ЭСП-э.1	криолит	–	16,66	30,39	–	52,95
ЭСП-э.2	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	22,98	–	14,94	–	62,08
ЭСП-э.3	плавик. шпат	–	–	–	50,53	49,47

Таблица 3.4 – Компонентный состав шихты ЭСП-э.1

Наименование компонентов	Состав шихты, в.ч.		Производственный состав шихты, % (в пересчете на 100 %)
	теоретический	производственный (на 100 кг эмали)	
Песок	40,50	40,72	31,63
Магнезия	1,50	1,57	1,22
Глинозем	3,88	3,93	3,05
Борная кислота	31,08	30,97	24,06
Сода	10,00	10,06	7,82
Селитра натриевая	8,02	8,04	6,24
Триполифосфат	5,18	5,21	4,04
Криолит	4,60	4,72	3,66
Селитра калиевая	6,44	6,45	5,01
Двуокись титана	16,50	17,06	13,26

Варка фритт исследуемых составов проводилась в электрической стекловаренной печи ИТМ 12.1400 в тиглях объемом 150 мл при температуре 1250 °С с выдержкой при максимальной температуре в течении 60 минут. Выработка стекломассы осуществлялась путем слива расплава в холодную воду, с последующей сушкой фритты в сушильном шкафу при 125 °С и измельчением порошка в планетарной мельнице «Пульверизетте 6».

Таблица 3.5 – Компонентный состав шихты ЭСП-э.2

Наименование компонентов	Состав шихты, в.ч.		Производственный состав шихты, % (в пересчете на 100 %)
	теоретический	производственный (на 100 кг эмали)	
Песок	39,17	39,38	30,43
Магнезия	1,50	1,57	1,21
Глинозем	5,00	5,06	3,91
Борная кислота	31,08	30,97	23,93
Сода	10,76	10,82	8,36
Селитра натриевая	8,62	8,64	6,68
Триполифосфат	5,18	5,21	4,02
Кремнефтористый натрий	4,17	4,25	3,29
Селитра калиевая	6,44	6,45	4,98
Двуокись титана	16,50	17,06	13,18

Таблица 3.6 – Компонентный состав шихты ЭСП-э.3

Наименование компонентов	Состав шихты, в.ч.		Производственный состав шихты, % (в пересчете на 100 %)
	теоретический	производственный (на 100 кг эмали)	
Песок	40,50	40,72	30,27
Магнезия	1,50	1,57	1,17
Глинозем	5,00	5,06	3,76
Борная кислота	31,08	30,97	23,03
Сода	12,33	12,40	9,22
Селитра натриевая	9,88	9,90	7,36
Триполифосфат	5,18	5,21	3,87
Плавиновый шпат	5,13	5,16	3,84
Селитра калиевая	6,44	6,45	4,79
Двуокись титана	16,50	17,06	12,69

Экспериментальным путем подобран следующий режим измельчения стеклогранулята в «Пульверизетте 6»:

- 1) измельчение фритты 3 мин (450 об/мин);
- 2) просеивание через сито (ячейка 0,5 мм);
- 3) повторное измельчение просеянной фритты 5 мин (350 об/мин);
- 4) просеивание порошка через сито (ячейка 0,1 мм).

На предварительно зачищенные и обезжиренные чугунные пластины наносили шликер грунтовой эмали, состав которой приведен в таблице 2.2 (глава 2). Далее образцы высушивали при температуре 105–110 °С и обжигали в предварительно нагретой муфельной печи 3 мин при 870 °С. После обжига грунта на горячий образец порошковым способом наносили покровную фритту экспериментальных составов образцы обжигали в муфельной печи при 850 °С в течении 5 мин.

Для полученных фритт и эмалированных образцов определяли растекаемость, КТЛР и химическую стойкость по ГОСТ 23695-2016, ГОСТ 52569-2006 и ISO 28706-1:2008(E). Результаты экспериментально полученных данных приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты измерений основных свойств фритт и эмалей

Состав	Растекаемость, мм	КТЛР·10 <sup>-7</sup> , при 20-400°С	Химическая стойкость			
			ГОСТ 23695-16	ГОСТ 18297-96	ГОСТ 52569-06	ISO 28706-1:2008
ЭСП-р	54,3	112,06	-	-	4,64	-
ЭСП-э.1	37,7	96,69	+	+	1,56	А
ЭСП-э.2	38,2	96,25	+	+	1,65	А
ЭСП-э.3	23,2	95,59	+	+	1,41	А

Вид пластинок с образцами эмалей после растекания (рисунок 3.1) показал, что экспериментальные составы значительно уступают по растекаемости фритте российского производителя. Согласно ГОСТ Р 52569-2006 белая покровная эмаль для чугуна должна иметь растекаемость 40–70 мм.

Из полученных результатов (таблица 3.7) видно, что этим требованиям отвечает только промышленная фритта российского производителя. Кроме того, при использовании плавикового шпата растекаемость фритты снижается в 1,5 раза. Кремнефтористый натрий и криолит одинаково влияют на данный показатель фритты.



Рисунок 3.1 – Фотографии образцов эмали после определения растекаемости

Температурный коэффициент линейного расширения эмалей экспериментальных составов также не отвечает требованиям ГОСТ, за исключением промышленной эмали (рисунок 3.2).

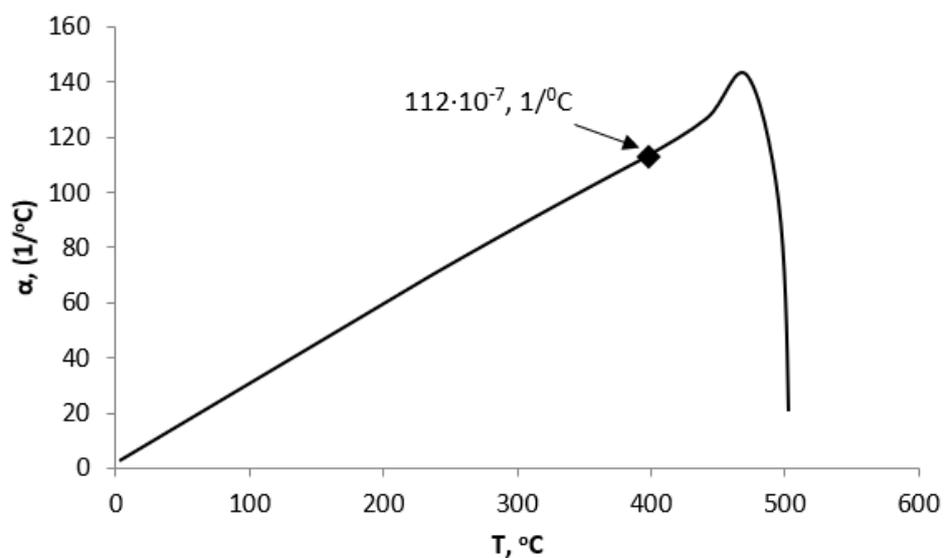


Рисунок 3.2 – Дилатометрическая кривая промышленной фритты ЭСП-р

Химическую стойкость исследуемых составов на различные реагенты определяли по четырем стандартам, условия определения которых приведены в таблице 3.8, класс стойкости по ISO – в таблице 3.9.

Таблица 3.8 – Условия определения химической устойчивости эмали

ГОСТ	Условия определения химической устойчивости
23695-2016	На поверхность помещают фильтровальную бумагу, на которую наносят раствор уксусной кислоты (10 % раствор) до полного смачивания бумаги и выдерживают 20 мин. После этого фильтр удаляют, участок промывают водой, протирают, высушивают. Затем на него карандашом (марка HB) наносят (без нажима) штриховку с просветом между линиями не более 1 мм. Штриховку удаляют чистой тканью без нажима.
18297-96	Испытания проводят аналогичным образом, описанным выше, со временем выдержки в 1 час.
52569-2006	Определяют потери массы фритты после воздействия реагентов, имитирующих условия эксплуатации изделий. Испытания проводят с 4% раствором уксусной кислоты или 10% раствором кальцинированной соды, с выдержкой на кипящей водяной бане в течение 1 часа.
28706-1:2008(E)	На поверхность помещают фильтровальную бумагу, смачивают раствором лимонной кислоты и накрывают крышкой. Время выдержки 15 мин, после чего бумагу удаляют, промывают водой и высушивают. Результат определения стойкости оценивают через 2 часа визуально, а также тестом на стирание сухим и мокрым способом.

Таблица 3.9 – Классификация химической стойкости по ISO 28706-1:2008(E)

Тип испытания	Класс
Визуальный осмотр	AA
Тест на стирание (сухой)	A+
Тест на стирание (мокрый)	A
Тест на стирание (мокрый)	Не классифицируется

Согласно полученным данным (таблица 3.7) химическая стойкость эмалей повысилась, по сравнению с промышленной фриттой российского производителя, но не отвечает поставленной задаче – класс A+. Введение в состав шихты фтористого компонента через криолит, кремнефтористый натрий или плавиковый шпат не влияет на стойкость эмалевого покрытия. Таким образом, чтобы базовый экспериментальный состав фритты отвечал всем заданным требованиям необходима его корректировка.

### 3.2 Разработка состава фритты повышенной химической стойкости и повышенной растекаемости

Для дальнейшего эксперимента выбрали состав ЭСП–э (таблица 3.1) с использованием криолита. Первоначально состав корректировали путем варьирования содержания щелочных оксидов (введение до трех  $R_2O$  – для полищелочного эффекта), дополнительным введением  $CaO$ , а также изменением соотношения оксидов кремния и бора. Данные оксиды оказывают максимальное влияние на растекаемость и стойкость эмали. Минимальное содержание основного стеклообразователя  $SiO_2$  принято не ниже 39,5 % (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Химический состав экспериментальных эмалей

№ состава	Содержание оксидов, мас. %										
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	$K_2O$	$Na_2O$	$Li_2O$	$TiO_2$	$MgO$	$P_2O_5$	$CaO$	+F
1	40,5	5,0	17,5	4,0	13	-	16,5	1,5	3	-	2,5
2	39,5	5,0	17,5	-	14	3,0	10,5	1,5	3	6	2,5
3	40,5	5,0	16,0	-	16	3,0	10,5	-	3	6	2,5
4	40,5	5,0	15,0	-	17	3,0	10,5	-	3	6	2,5
5	45,0	2,0	17,0	4,0	10	5,0	17,0	-	-	-	2,5
6	45,0	3,5	12,5	4,0	10	5,0	17,0	-	3	-	2,5
7	45,0	2,0	12,5	4,0	10	5,0	17,0	1,5	3	-	2,5
8	45,0	2,0	18,5	2,2	5,4	5,4	17,0	1,5	3	-	2,5

Как известно, при частичной замене оксидов натрия и калия на оксид лития химическая устойчивость стекла повышается. Для сравнительного анализа выбраны литийсодержащих составы (№ 2–8, таблица 3.10) и составы с дополнительно введенным  $CaO$  (№ 2–4, таблица 3.10).

Влияние «тройного» полищелочного эффекта на химическую стойкость рассмотрено на трех составах (№ 5–7, таблица 3.10), содержащие одинаковое количество  $R_2O$  в сумме 19 % и соотношением  $Na_2O:K_2O:Li_2O = 1:0,4:0,5$ , а также состав № 8 с соотношением  $Na_2O:K_2O:Li_2O = 1:0,4:1$  и суммой  $R_2O$  13 %. Сначала оценивали рассчитанные свойства эмалей (программа SciGlass)

(таблица 3.11), далее значения показателей определяли экспериментальным путем.

Согласно полученным данным, все составы, за исключением 1, 5 и 8 имеют расчетный КЛТР больше  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , и оптимальные значения поверхностного натяжения, а также необходимую вязкость при температурах, не превышающих  $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.11 – Основные расчётные свойства эмалей

№ состав	$\sigma$ при $900^\circ\text{C}$ , мН/м	Температура, соответствующая $Lg(\eta)$ , $^\circ\text{C}$		КЛТР $\alpha \cdot 10^{-7}$ , $20\text{-}400^\circ\text{C}$
		1	4	
1	252,4	1149	820	96,81
2	257,0	1112	797	101,01
3	252,0	1122	760	108,32
4	256,0	1113	789	112,12
5	237,8	1057	776	99,87
6	251,0	1131	802	103,25
7	249,0	1120	803	103,49
8	237,0	1111	793	86,21

Для данных составов приготовлены шихты (табл. 3.12) и сварены фритты (температура  $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), с выдержкой при максимальной температуре 60 минут.

Таблица 3.12 – Компонентный состав шихт

№ состава	2	4	5	6	7	8
Компоненты шихты	Производственный состав шихты на 100 в.ч.					
Песок	29,17	29,66	32,12	33,52	33,51	33,96
Магнезия	1,19	-	-	-	1,20	1,22
Глинозем	3,85	3,81	1,48	2,71	1,55	1,57
Борная кислота	23,54	20,00	22,01	16,89	16,89	25,33
Сода	9,10	11,61	7,23	5,64	5,64	1,63
Селитра натриевая	7,27	9,27	5,77	4,50	4,50	1,31
Триполифосфат	3,96	3,92	-	3,98	3,97	4,03
$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	3,23	3,20	3,11	3,25	3,25	3,29
Литий углекислый	5,69	5,64	9,12	9,52	9,52	10,42
Селитра калиевая	-	-	6,29	6,57	6,56	3,66
Двуокись титана	8,25	8,18	12,86	13,42	13,42	13,60
Оксид кальция	4,75	4,71	-	-	-	-

Экспериментальные значения растекаемости ( $l$ ), ТКЛР ( $\alpha$ ) и химической стойкости, определенной по четырем ГОСТам, приведены в таблице 3.13. Установлено, что все составы отвечают требованиям ГОСТов по стойкости, два состава (6 и 7) имеют максимальный класс по ISO – АА. По значениям ТКЛР и растекаемости в соответствии с поставленной задачей наиболее оптимальным является состав 4, содержащий оксид натрия и лития. Однако, он не обладает нужной стойкостью. Составы 6, 7 и 8 имеют нужный класс стойкости и необходимую растекаемость, но не отвечают по КЛТР.

Таблица 3.13 – Результаты измерений основных свойств эмалей

№	$\alpha \cdot 10^{-7}$ , 20-400 °С	$l$ , мм	Химическая стойкость				Цвет покрытия
			ГОСТ 23695-16	ГОСТ 18297-96	ISO 28706- 1:2008	ГОСТ 52569-06	
2	105,61	33,4	+	+	А	2,68	Полупрозрачный с серым оттенком
3	109,4	41,0	+	+	А	3,5	Полупрозрачный с серым оттенком
4	114,31	52,0	+	+	А	3,08	Полупрозрачный с серым оттенком
5	100,29	62,5	+	+	А	2,23	Белый с желто- серым оттенком
6	99,47	42,0	+	+	АА	1,01	Белый с серым оттенком
7	97,69	50,8	+	+	АА	1,15	Белый с серым оттенком
8	83,84	40,2	+	-	А+	1,27	Белый с серым оттенком

Обращает на себя внимание цвет эмали, для составов с низким содержанием  $TiO_2$  (10,5 %) покрытие получилось полупрозрачным, что указывает на низкую заглушенность эмали. Вероятно, это связано с тем, что  $TiO_2$  в данных составах находится в четверной координации, занимая положение стеклообразователя, не кристаллизуясь при повторном нагреве. Составы 5–8 имеют белый цвет, но с серым и желто-серым оттенком (рисунок 3.3). Таким образом, некоторые их полученных эмалей, имея повышенную химическую стойкость, по цветовым характеристикам не соответствуют

эстетико-потребительским требованиям производства бытовых и санитарно-технических чугунных приборов.

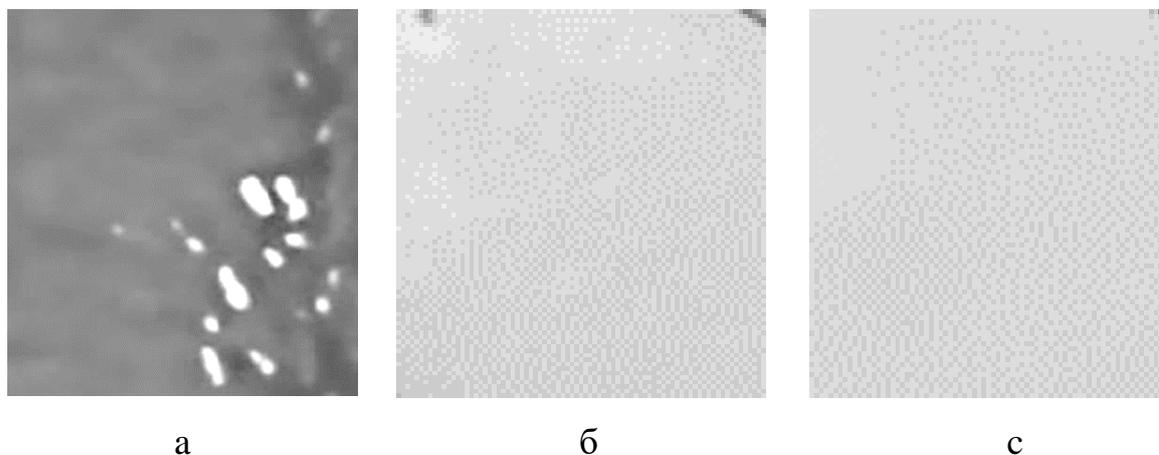


Рисунок 3.3 – Внешний вид полученных эмалей: а – полупрозрачная; б – белая с желто-серым оттенком; с – белая с серым оттенком

Как показано в первой главе, для обеспечения наилучшего глушения и получения белого цвета покрытия без желтого оттенка, необходимо обеспечить кристаллизацию  $\text{TiO}_2$  в анатазовой форме. Дальнейшую корректировку проводили, варьируя соотношения оксидов, влияющих на химическую стойкость, растекаемость и цвет, не изменяя количество таких оксидов как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  (таблица 3.14).

Известно, что для увеличения химической стойкости эмали соотношение щелочных компонентов к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно быть более единицы. Для примера, в составе ЭСП-122 данное соотношение равно 9,8. Учитывая тот факт, что в состав кислотоупорных эмалей вводят один  $\text{Na}_2\text{O}$ , или  $\text{Na}_2\text{O}$  с добавкой  $\text{Li}_2\text{O}$ , рассчитан ряд составов с содержанием только оксида натрия (таблица 3.14). При этом количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижено до 1 мас. %, а соотношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  увеличено до 20 (состав б).

Значения рассчитанных свойств проектируемых эмалей приведены в таблице 3.15. По значениям КЛТР видно, что эмали, содержащие только  $\text{Na}_2\text{O}$ , имеют коэффициент более  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что также должно благоприятно отразиться на растекаемости фритты.

Экспериментально установлено, что растекаемость и КЛТР полученных фритт не отвечают заданным характеристикам (таблица 3.16). Максимальный класс стойкости имеет состав 6 (таблица 3.14), который удовлетворяет требованиям всех ГОСТов, включая ISO 28706-1:2008.

Таблица 3.14 – Химический состав экспериментальных эмалей

№ состава	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
ЭСП-э	40,5	5,0	17,5	3	13	-	16,5	1,5	3	2,5
1	40,5	5,0	17,5	-	14	2	16,5	1,5	3	2,5
2	40,5	5,0	17,5	2	14	-	16,5	1,5	3	2,5
3	40,5	4,0	17,5	-	17	-	16,5	1,5	3	2,5
4	40,5	3,0	17,5	-	18	-	16,5	1,5	3	2,5
5	40,5	2,0	17,5	-	19	-	16,5	1,5	3	2,5
6	40,5	1,0	17,5	-	20	-	16,5	1,5	3	2,5
7	40,5	1,5	17,5	-	20	-	16,5	1,0	3	2,5
8	40,5	2,0	17,5	-	20	-	16,5	0,5	3	2,5

Таблице 3.15 – Основные расчетные свойства эмалей

Состав	σ при 900°С, МН/м	Температура, соответствующая Lg(η), °С		α·10 <sup>-7</sup> °С <sup>-1</sup> , 20-400 °С
		1	4	
1	244,9	1148	812	92,41
2	236,4	1181	832	91,07
3	234,2	1151	822	94,94
4	231,0	1131	808	98,78
5	225,9	1105	797	102,59
6	221,1	1087	789	106,38
7	221,7	1092	790	106,30
8	222,7	1096	790	106,23

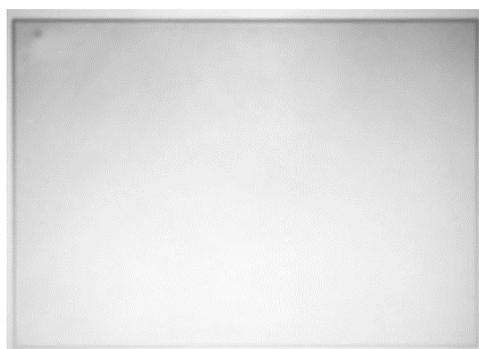
Коэффициент термического расширения состава 6 (таблица 3.16) максимально близок к требуемому значению  $102 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$ , но данная фритта не отвечает заданным требованиям по растекаемости. Эмалевое покрытие, полученное на образцах чугунных пластин, не имеет видимых дефектов, но

наблюдается кремовый оттенок, это связано с кристаллизацией  $TiO_2$  в форме рутила (рисунок 3.4).

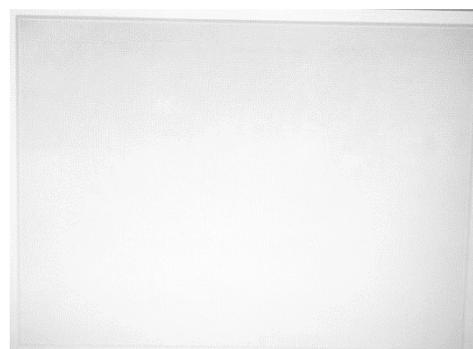
С целью повышения белизны и растекаемости эмали опробовали составы на основе состава б, в которых увеличили содержание  $Al_2O_3$  (до 1,5 %),  $B_2O_3$  (до 20 %) и уменьшили  $P_2O_5$  (до 0,5 %) за счет корректировки  $SiO_2$ . В двух составах добавили  $K_2O$  за счет  $Na_2O$  (таблица 3.17). Количество фтора во всех составах составило 2,5 % сверх 100 %.

Таблица 3.16 – Результаты измерений основных свойств эмалей

№	$\alpha \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 20-400 $^\circ\text{C}$	$l$ , мм	Химическая стойкость				Цвет покрытия
			ГОСТ 23695-16	ГОСТ 18297-96	ISO 28706- 1:2008	ГОСТ 52569-06	
1	96,95	43,4	+	-	-	2,10	Белый с серым оттенком
2	91,69	39,5	+	-	-	3,24	Белый с кремовым оттенком
	93,42	44,4	+	-	-	1,80	Белый с кремовым оттенком
3	93,42	39,1	+	+	A+	0,45	Белый
4	88,08	29,2	+	+	A+	0,35	Белый
5	88,89	31,8	-	-	A	0,59	Белый с кремовым оттенком
6	101,83	39,1	+	+	AA	1,28	Белый с кремовым оттенком
7	99,31	31,0	-	-	A	0,82	Белый с бежевым оттенком



а



б

Рисунок 3.4 – Внешний вид полученных образцов:

а – эмаль с кремовым оттенком; б – эмаль белая;

Результаты значений показателей свойств эмалей экспериментальных составов, рассчитанные (программа SciGlass) и определенные эмпирическим путем, приведены в таблице 3.18 и 3.19.

Таблица 3.17 – Химический состав экспериментальных эмалей

№	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6.1	40,5	1,0	17,5	20	16,5	-	1,5	3,0
6.2	40,5	1,5	17,5	16,0	16,5	3,5	1,5	3,0
6.3.	42,0	1,5	19,0	20,0	16,5	-	1,0	1,5
6.4	43,0	1,0	20,0	16,5	16,5	2	0,5	0,5
6.5	43,5	1,5	17,5	20,0	16,5	-	0,5	0,5

Таблице 3.18 – Основные расчетные свойства эмалей

№	σ при 900°C МН/м	Температура, соответствующая Lg(η), °C		α · 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> , 20-400 °C
		1	4	
6.1	221,4	1056	776	104,71
6.2	221,6	1045	772	104,16
6.3	224,6	1076	785	102,71
6.4	225,6	1071	784	104,18
6.5	226,2	1069	783	103,66

Таблица 3.19 – Результаты измерений свойств эмалей

Состав	l, мм	Химическая стойкость			Оптические свойства	
		ГОСТ 23695-16	ГОСТ 18297-96	ISO 28706- 1: 2008	КДО, %	Блеск, %
6.1	39,1	+	+	AA	62,5	68,7
6.2	45,6	+	+	A+	78,7	71,8
6.3	39,8	+	+	AA	70,3	69,5
6.4	39,9	+	+	AA	64,5	81,8
6.5	36,4	+	+	A+	72,9	85,8

Установлено, что все пять составов отвечают по химической стойкости требованиям всех ГОСТов, включая ISO, но не отвечают по значениям растекаемости (табл. 3.19). Кроме того, полученные эмали имеют недостаточную белизну, коэффициент диффузного отражения менее 80 %. Поэтому дальнейшая

корректировка состава направлена на увеличение растекаемости и белизны эмали при сохранении ее химической стойкости.

### 3.3 Исследование влияния оксида цинка на растекаемость и химическую стойкость эмали

Анализ литературных источников показал (глава 1), что оксиды кремния и бора оказывают максимальное влияние на растекаемость эмали, поэтому рассмотрены составы с различным соотношением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  (табл. 3.20).

Таблица 3.20 – Химический состав экспериментальных эмалей

№	$(\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3) \cdot 10$	Содержание оксидов, мас. %								
		$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	+ F
1	20,5	39	19	2	17	3	2	14	4	3.5
2	26,3	42	16	2	17	3	2	14	4	3.5
3	28,7	43	15	2	17	3	2	14	4	3.5
4	31,4	44	14	2	17	3	2	14	4	3.5
5	34,6	45	13	2	17	3	2	14	4	3.5

Результаты экспериментов показали, что фритта всех составов имеют растекаемость менее 50 мм, сначала значение увеличивается с ростом соотношения  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ , а затем уменьшаться (рисунок. 3.5). Можно предположить, что при таких соотношениях группировка атомов  $[(\text{BO}_4)^5-\text{Me}^+]^4-$  нестабильна и тетраэдры  $(\text{BO}_4)$  активно не участвуют в структурной сетке. Это находит отражение в снижении степени связности структурной сетки стекла.

С увеличением количества кремнезема до 42–43 % химическая стойкость покрытия увеличивается до класса А+, при содержании  $\text{SiO}_2$  44–45 % повышается до класса АА (рисунок 3.6).

С учетом полученных данных для дальнейших исследований выбран состав с максимальной растекаемостью ( $\text{SiO}_2$  43 %, состав 3 таблица 3.20). Состав корректировали изменением соотношения оксидов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к оксиду бора.

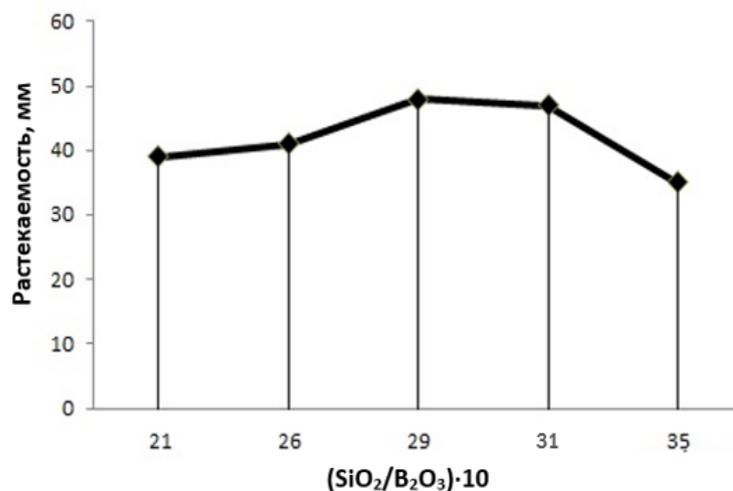


Рисунок 3.5 – Зависимость растекаемости фритт от  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$

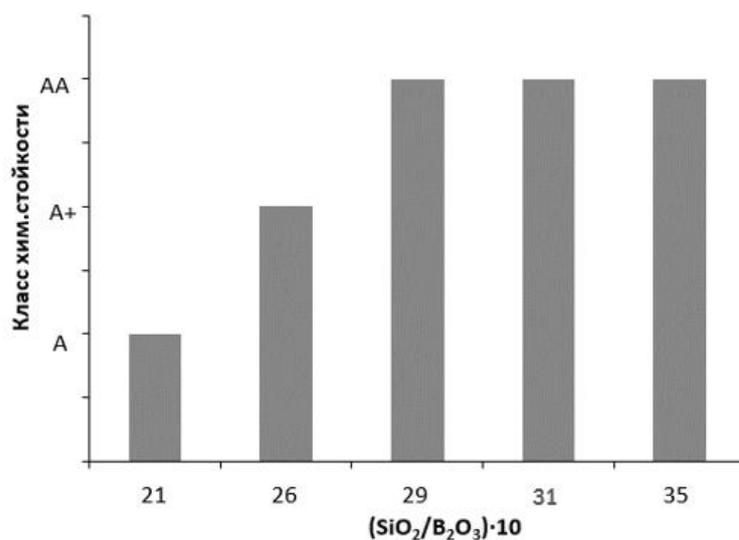


Рисунок 3.6 – Зависимость класса химической стойкости от соотношения компонентов  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$

В качестве компонента, повышающего растекаемость, ввели  $\text{ZnO}$  в количестве от 3 до 5 масс. %. Он также увеличивает химическую стойкость эмали наиболее сильнее из всех щелочноземельных оксидов и способствует глушению стекла. Опробованы варианты введения оксида цинка в различном количестве взамен оксида титана и оксида бора (табл. 3.21). Сумму щелочных оксидов не изменяли (18 %), но увеличили содержание оксида калия до 6 % за

счет оксида натрия, что должно положительно сказаться на химической стойкости. Основность стекла зависит как от суммарного количества оксидов металлов ( $\text{Me}_2\text{O}+\text{MeO}$ ), так и от активности (подвижности) ионов кислорода. Подвижность ионов кислорода снижается с ростом радиуса катионов, в частности при частичной замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$ , ионный радиус которого больше. Количество оксида калия увеличили до 6 % взамен 2 % оксида натрия. Фтор также вводили сверх 100 % в количестве 3,5 %.

Таблица 3.21 – Химический состав фритты с оксидом цинка

Обозначение фритты	Содержание оксидов, мас. %								
	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$
Ф-Zn.0	43	15	2	17	3	2	12	6	0
Ф-Zn.3	43	14	2	16	2	2	12	6	3
Ф-Zn.4	43	13	2	16	2	2	12	6	4
Ф-Zn.5	43	12	2	16	2	2	12	6	5

Установлено, что введение оксида цинка увеличивает растекаемость эмали с 47 мм до 56 мм (5 %  $\text{ZnO}$ ), но снижает химическую стойкость покрытия до класса А. Состав Ф-Zn.4 имеет хорошую растекаемость 52 мм, ТКЛР  $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (рисунок 3.7), химическую стойкость А+ (таблица 3.22).

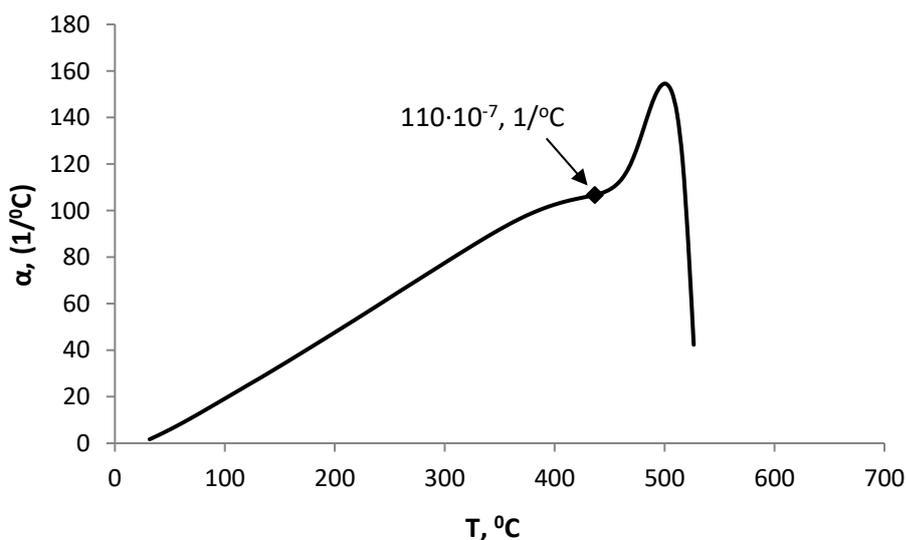


Рисунок 3.7 – Дилатометрическая кривая эмали с оксидом цинка (4 %)

Для нанесения полученной эмали на чугунные изделия, готовили грунтовый шликер состава, представленный в таблице 2.3 (глава 2). Согласно ГОСТ Р 52569 – 2006 «Фритты. Технические условия», для покрытия чугунных изделий рекомендуются следующие средние значения температурных коэффициентов линейного расширения: для грунтовых эмалей  $(60-90) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , для покровных  $(100 - 120) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . При этом коэффициент расширения эмали должен быть на 10 – 15 % меньше, чем у металла [23]. ТКЛР грунтовой эмали измерялся экспериментальным путем, его значение составляет  $87,9 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что соответствует требованию ГОСТа.

Таблица 3.22 – Характеристики образцов эмали с оксидом цинка

Обозначение	КДО, %	Растекаемость, мм	ISO 28706-1:2008
Ф-Zn.0	71,0	47	AA
Ф-Zn.3	72,0	50	A+
Ф-Zn.4	78,0	52	A+
Ф-Zn.5	78,6	56	A

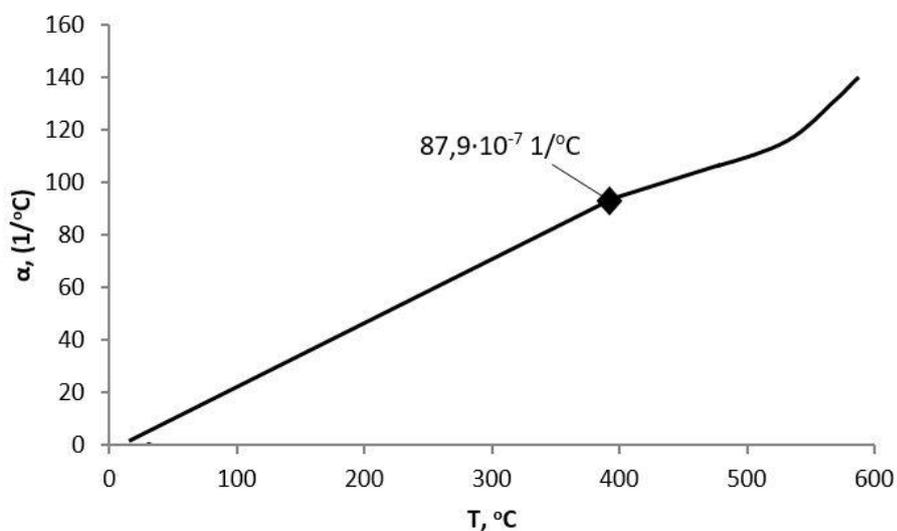


Рисунок 3.8 – Дилатометрическая кривая грунтовой эмали для чугуна

В результате экспериментов получен состав покровной эмали для чугуна с добавкой ZnO достаточно легкоплавкий (растекаемость 52 мм), химически устойчивый к агрессивным средам, класс стойкости A+. Однако данная эмаль не отвечала требованиям белизны. Согласно ГОСТ 18297-96, коэффициент диффузного отражения эмалевого покрытия должен быть более 80%. Как видно

из данных таблицы 3.22 составы имеют меньшие значения КДО. Поэтому следующий этап исследований посвящен увеличению белизны покрытия.

### **3.4 Влияние термоактивации фритты на коэффициент диффузного отражения эмалевого покрытия**

Для повышения белизны выбранного состава нужны дополнительные технологические приемы, которые позволят увеличить белизну покрытия, т.е. степень глушения эмали. Глубокая кристаллизация эмали во время обжига повышает белизну, что также положительно влияет на химическую стойкость покрытия. Анализ литературных данных показал, что предварительная термообработка фритты при относительно невысоких температурах способствует образованию центров кристаллизации и в дальнейшем при обжиге увеличивает интенсивность и равномерность кристаллизации. Поэтому было решено опробовать вариант термоактивации фритты.

Термоактивация - термическая обработка фритты при температуре 500°C с выдержкой 30 минут, с последующим измельчением фритты и нанесением порошка на металлическую подложку. В данном исследовании опробован вариант термоактивации фритты с содержанием оксида цинка 4 мас. %. Эмалирование проводили при температуре 850 °C с выдержкой 3 минуты.

Белизна покрытия также зависит от размера частиц фритты. Желательно, чтобы средний размер частиц порошка фритты не превышал 20 мкм. По данным лазерной дифракции установлено, что средний размер частиц подготовленной фритты составил 10 мкм (рисунок 3.9).

Экспериментальное значение коэффициента диффузного отражения полученных эмалированных образцов увеличилось с 78 до 83 %, что указывает на положительное влияние термоактивации фритты на белизну готовой эмали.

Результаты электронной микроскопии эмали, нанесенной на чугунную подложку при одинаковых условиях, с термоактивацией и без нее, показали отличие в структуре образцов (рисунок 3.10 а, б). При использовании

термоактивированной фритты поверхность полностью глушенная и однотонная. Без термоактивации фритты наблюдается неравномерность в цвете, присутствуют границы раздела между отдельными участками эмали.

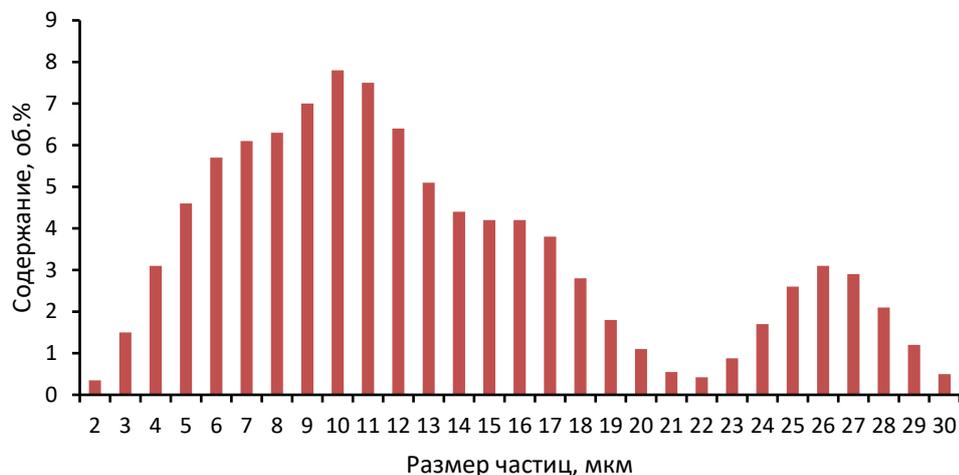


Рисунок 3.9 – Данные лазерного анализа частиц порошка фритты

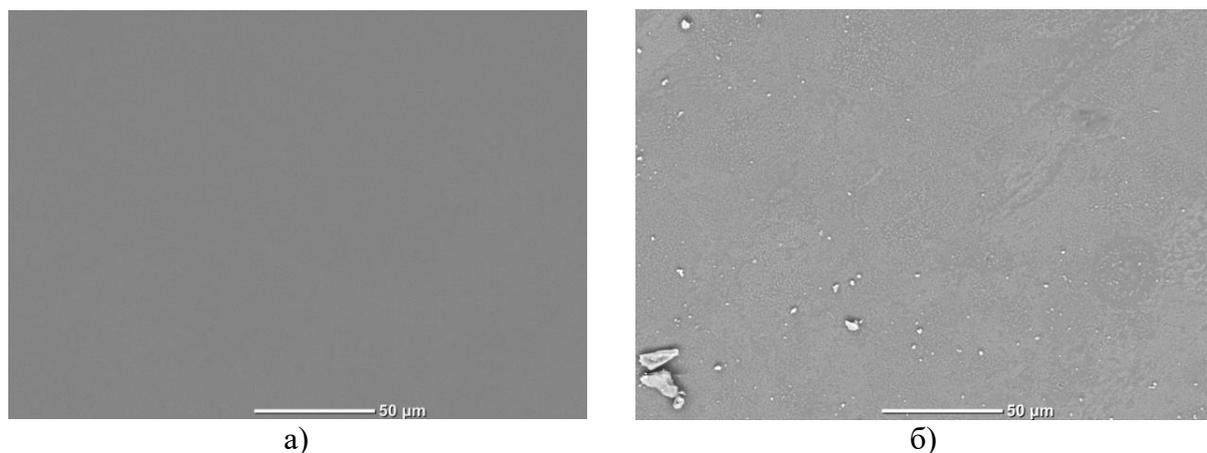


Рисунок 3.10 – Электронные микроснимки эмали, полученной из фритты: а – с термоактивацией; б – без термоактивации

Структурные различия эмали, полученной из фритты с термоактивацией и без, наглядно видны после травления в плавиковой кислоте. Вскрытая кристаллическая структура образцов показала существенное отличие между протравленными поверхностями эмали (рисунок 3.11).

На образце эмали, полученной из фритты с термоактивацией, видны четкие границы раздела между протравленными участками и кристаллической

фазой, равномерно распределённой по поверхности. На образце эмали без термоактивации наблюдается неравномерное вскрытие структуры, что свидетельствует о неоднородности покрытия в целом (рисунок 3.11). В первом случае структура более равномерная и мелкокристаллическая. Именно наличие кристаллических глушащих фаз, равномерно распределенных в стекольной матрице, выделяющихся при обжиге, с учетом их размера, структуры и фазового состава, предопределяют белизну покрытия.

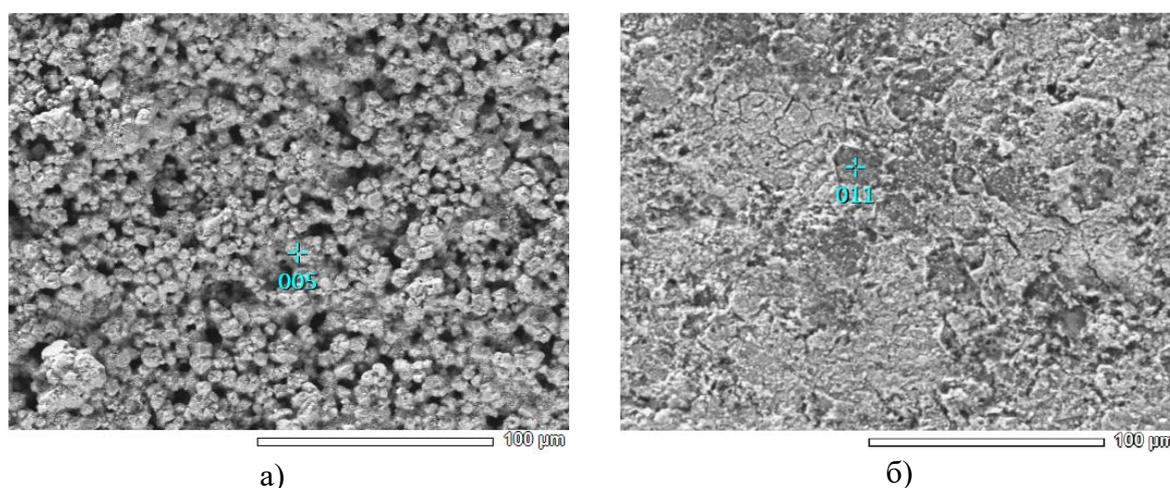


Рисунок 3.11 – Электронные микроснимки эмали после травления, полученной из фритты: а – с термоактивацией; б – без термоактивации

Необходимо учитывать, что кристаллизация уменьшает растекаемость эмали. С помощью дифференциально-термического анализа установлено отличие в поведении двух видов фритты при нагревании (рисунок 3.12). Полное оплавление эмали с термоактивацией смещается в область более низких температур (525,5 °С) по сравнению с эмалью без термоактивации (795,6°С). Отличаются также температуры экзотермических эффектов, которые соответствуют кристаллизации.

На термограмме фритты с термоактивацией экзоэффект наблюдается при температуре 581,2 °С, без термоактивации – при 614,3 °С, данные эффекты говорят о начале выделения кристаллической формы  $TiO_2$  в форме анатаза, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3.13). Таким

образом, процессы кристаллизации начинаются при более низкой температуре в случае применения термоактивации. Более полная кристаллизация способствует образованию большего количества зародышеобразователей.

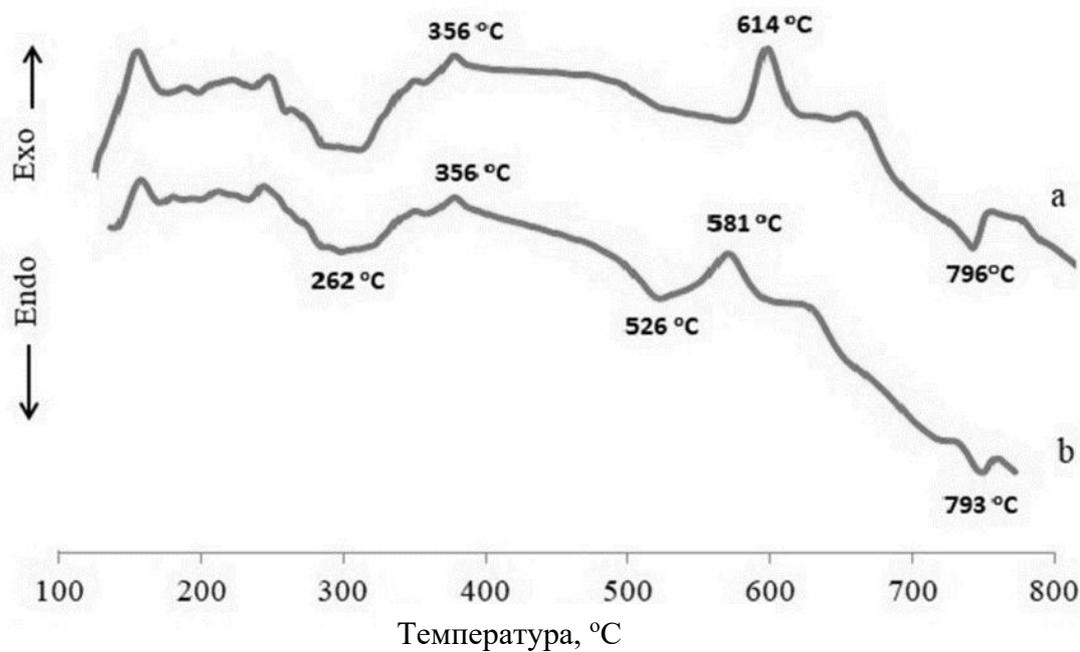


Рисунок 3.12 – Термограммы фритты:

а – без термоактивацией, б – с термоактивацией

Отметим влияние оксидов двухвалентных металлов на кристаллизационную способность щелочных титансодержащих боросиликатных расплавов в зависимости от радиуса катиона  $Me^{2+}$ . Крупные катионы уменьшают кристаллизационную способность исходных стекол, а катионы малого радиуса – увеличивают. По влиянию на кристаллизационную способность натриевых титано-боросиликатных эмалей оксиды располагают в ряд:  $BaO < SrO < CaO < CdO < MgO < ZnO < BeO$ .

Оксид цинка не только усиливает кристаллизационную способность стекла, но и понижает температуру размягчения эмали. Понижение температуры плавления стекла связано со степенью экранирования положительных ядер электронами или анионами. Степень экранирования в

свою очередь зависит от поляризуемости ионов, т.е. смещения электронов иона относительно ядра. Чем больше поляризуемость иона, тем меньше температура плавления стекла. Как правило, соединения, содержащие катионы с внешней электронной оболочкой из 18 ( $Zn^{2+}$ ) или  $18^{+2}$  электронов ( $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ), имеют более низкие температуры плавления. Введение ZnO в количестве 4 мас. % положительно влияет на свойства эмали, свыше этого содержания химическая стойкость эмали понижается.

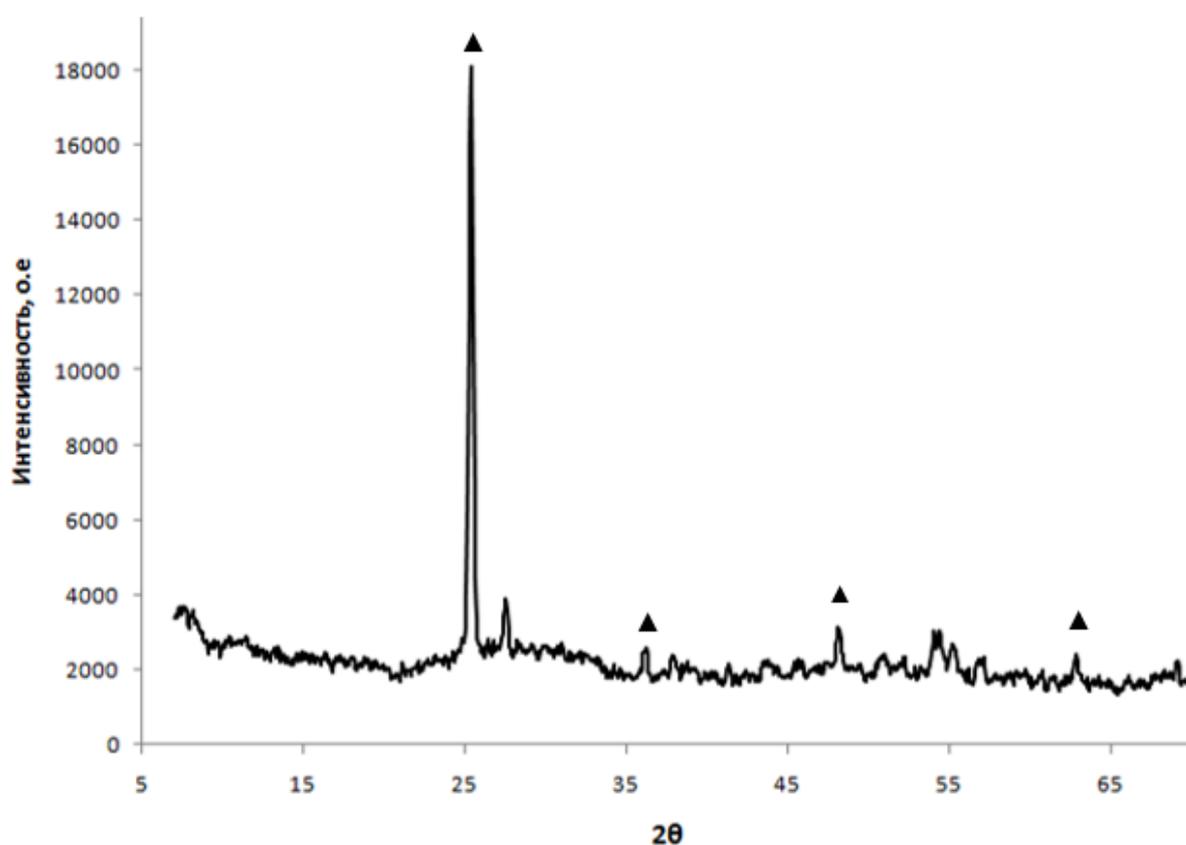


Рисунок 3.13 – Дифрактограмма порошка эмали с ZnO 4%, полученной с термоактивацией фритты: ▲ –  $TiO_2$ (анатаз).

Таким образом, фритта, содержащая, мас. %:  $SiO_2$  – 43;  $B_2O_3$  – 12;  $P_2O_5$  – 4;  $TiO_2$  – 15;  $Al_2O_3$  – 2;  $MgO$  – 2;  $Na_2O$  – 12;  $K_2O$  – 6;  $ZnO$  – 4, имеет высокую растекаемость – 53 мм, класс химической стойкости – А+, оптимальный коэффициент термического расширения –  $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , и обеспечивает

получение эмалевого покрытия с коэффициентом диффузного отражения – 83 % при использовании предварительной термоактивации фритты. Эмалевое покрытие отвечает всем заданным требованиям.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. При замене одного процента  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в составе покровной эмали, содержащей в мас. %:  $SiO_2$  – 43;  $B_2O_3$  – 15;  $P_2O_5$  – 2;  $TiO_2$  – 17;  $Al_2O_3$  – 3;  $MgO$  – 2;  $Na_2O$  – 12;  $K_2O$  – 6, на 3 %  $ZnO$  растекаемость фритты увеличивается с 47 до 50 мм, химическая стойкость снижается с класса АА до класса А+. Дальнейший рост количества  $ZnO$  до 5 % увеличивает растекаемость фритты до 56 мм и снижает класс стойкости до А.

2. Состав покровной эмали, содержащей в мас. %:  $SiO_2$  – 43;  $B_2O_3$  – 12;  $P_2O_5$  – 4;  $TiO_2$  – 15;  $Al_2O_3$  – 2;  $MgO$  – 2;  $Na_2O$  – 12;  $K_2O$  – 6;  $ZnO$  – 4% , F – 4 сверх 100 % обеспечивает растекаемость фритты 53 мм, химическую стойкость покрытия класса А+, коэффициент термического расширения  $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что соответствует требованиям ГОСТ Р 52569 – 2006 для эмалирования чугунных изделий.

3. Предварительная термическая активация фритты при температуре  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  (30 мин) увеличивает коэффициент диффузного отражения белой эмали до 83 %, снижает температуру кристаллизации эмали с  $614 \text{ } ^\circ\text{C}$  до  $581 \text{ } ^\circ\text{C}$  по данным дифференциально-термического анализа, что обеспечивает более полную кристаллизацию эмалевого покрытия для чугуна.

4. По данным электронной микроскопии установлены отличия в структуре эмалевого покрытия. Вскрытое после травления плавиковой кислотой покрытие, полученное из термоактивированной фритты, имеет четко выраженные равномерно распределенные границы раздела между протравленными участками и кристаллической фазой, что обуславливает образование более равномерной кристаллической структуры покрытия.

## **4. ИНДУКЦИОННАЯ ВАРКА ФРИТТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКРАШЕННОЙ БОРОСИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ**

В данном разделе рассматривается новый метод индукционной варки фритты для синтеза цветной боросиликатной эмали, которую можно использовать для эмалирования стали. Данный способ, как показано в первой главе, относится к энергоэффективным и для получения фритты рассматривается впервые. В связи с необходимостью снижения углекислого газа и энергозатрат на производство стекла (фритты) разработка новых технологий является актуальным направлением. Использование фритты, полученной индукционным способом, рассмотрено на примере эмали, работающей в агрессивной химической среде, в частности для эмалирования стальных труб (нефтепроводов).

### **4.1 Разработка состава химически стойкой боросиликатной фритты для эмалевого покрытия стальных труб**

Внутренние и внешние поверхности нефтепроводов подвергаются воздействию экстремальных условий окружающей среды, включая переменные температуры, давления и агрессивные вещества. Совместимость значений термического расширения стали и эмали имеет решающее значение для предотвращения расслоения и растрескивания. Кроме того, эмаль должна обладать высокой химической стойкостью для того, чтобы противостоять воздействию углеводородов и других агрессивных веществ, встречающихся внутри нефтепроводов. Поэтому к основным эксплуатационным свойствам эмалевого покрытия относятся следующие величины:

- оптимальный коэффициент термического расширения ( $90 - 130 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );
- химическая стойкость (щелоче- и кислотостойкость);

- механическая стойкость (ударная прочность должна быть не менее 0,6 Дж (0,06 кгс·м));

- термическая стойкость (после двух циклов испытания (20°C–100 °C–20 °C–232 °C–20°C эмалевое покрытие не должно иметь трещин и сколов).

К технологическим свойствам фритты, которая используется для покрытия стальных конструкций, относятся растекаемость при температуре обжига более 38 мм, легкоплавкость фритты – температура размягчения до 650–700 °C. Кроме того, согласно требованиям ГОСТ 52569-2006 «Фритты», фритта, предназначенная для получения эмалевых покрытий труб и фасонных деталей трубопроводов, должна отвечать следующим показателям:

- потеря массы фритты, характеризующая кислотостойкость, после воздействия 20%-ного раствора соляной кислоты в течение 2 ч должна быть не более 0,65 %;

- потеря массы фритты, характеризующая щелочестойкость, после воздействия 4%-ного раствора гидроксида натрия в течение 2 ч должна быть не более 1,6 %;

- водостойкость фритт должна быть не ниже класса 2/98 по ГОСТ 10134.1.

Фритты должны обеспечивать получение блестящего эмалевого покрытия без видимой шероховатости, пузырей, сквозных пор и других дефектов, обнажающих металл.

Для исследования выбрана промышленная эмаль, выпускаемая на ОАО «Лысьвенский завод эмалированной посуды» (г. Лысьва), используемая на ООО «Завод Эмалированных труб» (г. Ижевск), состав которой приведен в таблице 4.1 (фритта заводская – состав Фз). Состав исследуемой эмали соответствуют техническим требованиям марки МК-5 ТУ 2367–143–00186335–2015 «Фритты для безгрунтовых покрытий марок МК-5, МК-5У», предназначенные для безгрунтового эмалевого покрытия на стальных трубах и фасонных деталях трубопроводов различного назначения. Состав эмали по

содержанию оксидов также отвечает эмали марки ЭСП – 200 в соответствии с ГОСТ 24405–80 «Эмали силикатные (фритты)». В заводской фритте присутствуют оксиды переходных металлов в отличие от состава, рекомендуемого в данном ГОСТе.

Таблица 4.1 – Химический состав стандартных и промышленной фритт

Оксиды	Содержание оксидов стандартных эмалях, мас. %		Состав (Фз) заводской фритты, % мас.
	ТУ 2367 – 143 – 00186335 – 2015	ГОСТ 24405-80 (марка ЭСП – 200)	
SiO <sub>2</sub>	50,0–60,0	47–53	51,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5–5,0	7–11	2,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0–15,0	11–17	10,8
Na <sub>2</sub> O	10,0–18,0	12–18	13,3
K <sub>2</sub> O	0,5–5,0	1–3	2,6
Li <sub>2</sub> O	2,0–5,0	–	3,8
CaO	1,0–7,0	3–10	3,8
MgO	0,1–1,0	–	0,6
TiO <sub>2</sub>	2,0–8,0	не более 8	4,7
MnO <sub>2</sub>	0,5–5,0	–	2,6
NiO	0,3–2,0	–	1,1
CuO	0,2–1,5	–	0,8
CoO	0,2–1,5	0,5–2,5	0,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1–1,5	–	0,8
F св. 100%	0,5–4,0	не более 6	2,5

Определение свойств промышленной фритты показало, что данный состав обладает требуемой растекаемостью 47 мм, имеет согласованный со сталью марки Ст3 коэффициент термического расширения 120 °С<sup>-1</sup>, но не соответствует требованиям ГОСТ Р 52569 – 2006 по химической стойкости, а именно щелочестойкость составляет 0,85 %, кислотостойкость составляет 1,2 %.

С целью корректировки состава промышленной фритты в плане повышения ее химической стойкости при сохранении растекаемости на уровне не менее 43 мм проведен ряд экспериментов по замене дорогостоящего компонента Li<sub>2</sub>O на ZnO в количестве от 1 до 6 % с шагом в 1 % для определения его оптимального количества. Составы экспериментальных

фритт (Фэ) приведены в таблице 4.2. Для сохранения количественного состава шихты (100 %)  $\text{Li}_2\text{O}$  заменяли на химически схожий компонент на  $\text{Na}_2\text{O}$  с постепенным его уменьшением и заменой на  $\text{ZnO}$ , прогноз свойств эмали проводили по рассчитанным свойствам.

Таблица 4.2 – Химический состав проектируемых фритт с оксидом цинка (Фэ)

Содержание оксидов	№ состава экспериментальной фритты (Фэ), мас. %					
	Фэ-1	Фэ-2	Фэ-3	Фэ-4	Фэ-5	Фэ-6
$\text{SiO}_2$	51,7	51,7	51,7	51,7	51,7	51,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
$\text{B}_2\text{O}_3$	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8
$\text{Na}_2\text{O}$	16,1	15,1	14,1	13,1	12,1	11,1
$\text{K}_2\text{O}$	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
<u>ZnO</u>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$\text{CaO}$	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
$\text{MgO}$	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
$\text{TiO}_2$	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
$\text{MnO}_2$	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
$\text{NiO}$	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
$\text{CuO}$	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
$\text{CoO}$	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
F (сверх 100 %)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Рассчитанные с помощью программы «SciGlass» значения свойств, сравниваемых составов, приведены в таблице 4.2. Для сравнения выбраны такие показатели, как ТКЛР ( $\alpha$  в интервале 20–400 °С), поверхностное натяжение (при 900 °С), значения температур, соответствующих логарифму вязкости 1, 2, 3, 4 (вязкость в интервале ( $T_1$ – $T_2$ ) соответствует температурам варки стекла, ( $T_3$ – $T_4$ ) – температурам эмалирования) (таблица 4.3). По ГОСТ 24405-80 значение ТКЛР покровной эмали для нелегированной стали находится в пределах  $(105\text{--}120) \cdot 10^{-7}$  °С, в данном случае этому требованию отвечает экспериментальный состав Фэ-ZnO-1. Для безгрунтовых эмалей важно наличие в составе оксидов сцепления с подложкой, для стальных изделий применяют

оксиды Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO, CuO суммарное содержание которых должно быть не менее 1 %. Оба состава соответствуют требованиям.

Таблица 4.3 – Рассчитанные значения свойств эмалей

Обозначение состава	Расчетные характеристики фритты					
	$\alpha \cdot 10^{-7}, 20 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$	Температура при $\log \eta$				$\sigma$ при 900 $^\circ\text{C}$ , мН/м
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	
Фз	93	1352	1122	970	858	282,5
Фэ-1	105	1267	1119	827	783	273,0
Фэ-2	102,2	1289	1138	840	785	274
Фэ-3	98,8	1311	1156	853	768	275
Фэ-4	95,5	1334	1175	865	819	276
Фэ-5	92,2	1356	1133	878	831	277
Фэ-6	92,6	1350	1127	874	826	277

Фз – фритта заводская, (1 – 6) - фритта экспериментальная с оксидом цинка (Фэ)

Для получения фритт рассматриваемых составов проведен подбор сырьевых материалов, химический состав которых приведен в таблица 4.4

Таблица 4.4 – Компонентный состав шихт для варки фритты

Компонент шихты	Содержание оксида, вводимого в фритту, %		Содержание оксида в сырье, %	Состав шихт, мас. %
Песок кварцевый	100,0	SiO <sub>2</sub>	99,46	42,42
Карбонат кальция	85,0	CaO	96,00	3,23
Глинозем	100,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,74	1,60
Борная кислота	47,86	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,50	15,6
Сода кальцинированная	56,60	Na <sub>2</sub> O	58,17	12,5 - 17,5
Селитра калиевая	32,12	K <sub>2</sub> O	46,52	4,56
Пирролюзит	90,00	MnO <sub>2</sub>	90,00	2,27
Криолит	44,30	Na <sub>2</sub> O	31,89	0,95
	24,30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,36	
	38,01	F	55,72	
Оксид цинка	100,0	ZnO	99,50	1,0 - 6,1
Диоксид титана	100,0	TiO <sub>2</sub>	96,70	3,96
Оксид меди	100,0	CuO	99,00	0,66
Оксид магния	100,0	MgO	95,46	0,51
Оксид кобальта	100,0	CoO	99,00	0,88
Оксид никеля	100,0	NiO	99,00	0,88
Оксид железа III	100,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,00	0,88

Эмалевое покрытие на стальных пластинах получали путем мокрого эмалирования. Состав шликера эмали приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Состав шликера экспериментальной эмали

Компоненты	Содержание компонентов в шликере, г.
Фэ	100,0
Песок	15,0
Глина	5,0
NaNO <sub>2</sub>	0,4
Вода	50,0

Для эмалирования на предварительно зачищенные и обезжиренные спиртом стальные пластины размером  $(100\pm 3)\cdot(100\pm 3)\cdot 0,5$  мм наносили шликер путем облива изделия (толщина эмалированного покрытия должна быть толщина покрытия должна быть 0,25 – 0,50 мм по ГОСТ Р 52569 – 2006). Образцы, покрытые шликером, высушивали в течение 1,5 ч при температуре 100 – 110 °С и обжигали в предварительно нагретой электрической муфельной печи при температуре 850 °С в течение 5 мин.

Химическую устойчивость синтезированных эмалей проверяли по методу потери массы фритты после кипячения в растворе соляной кислоты. Отбирали навеску фритты массой 3 г, в коническую стеклянную колбу емкостью 250 мл и приливали 150 мл 20%-ного раствора соляной кислоты. Колбу помещали в предварительно нагретую до температуры  $(120\pm 2)$  °С глицериновую баню. Раствор с навеской кипятили в течение 2 ч. После охлаждения раствор сливали, фритту помещали на фильтровальную бумагу и промывали в воде, после навеску дополнительно промывали спиртом, высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы, и взвешивали.

В результате проведенного эксперимента установлено, что замена Li<sub>2</sub>O на ZnO в количестве от 1 до 5 % положительно влияет на химическую устойчивость. После воздействия 20%-ного раствора соляной кислоты в

течение 2 ч потери массы составили 0,28 мас. % для Фэ с ZnO в сравнении с Фз – 1,2 мас. % (рисунок 4.1). Экспериментально полученное значение ТКЛР образца Фэ–5 составляет  $112 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и  $120 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для Фз, в интервале 20 – 400  $^\circ\text{C}$  (рисунок 4.3). Прочность сцепления эмали с металлической подложкой не меняется (таблица 4.6).

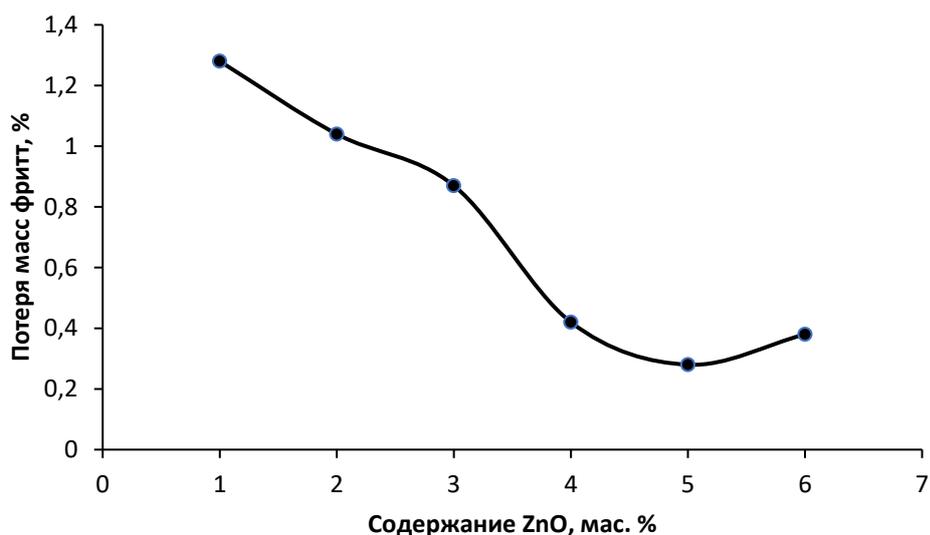


Рисунок 4.1 – Потери массы фритты с ZnO после воздействия 20%-ного раствора соляной кислоты в течение 2 ч от количества ZnO

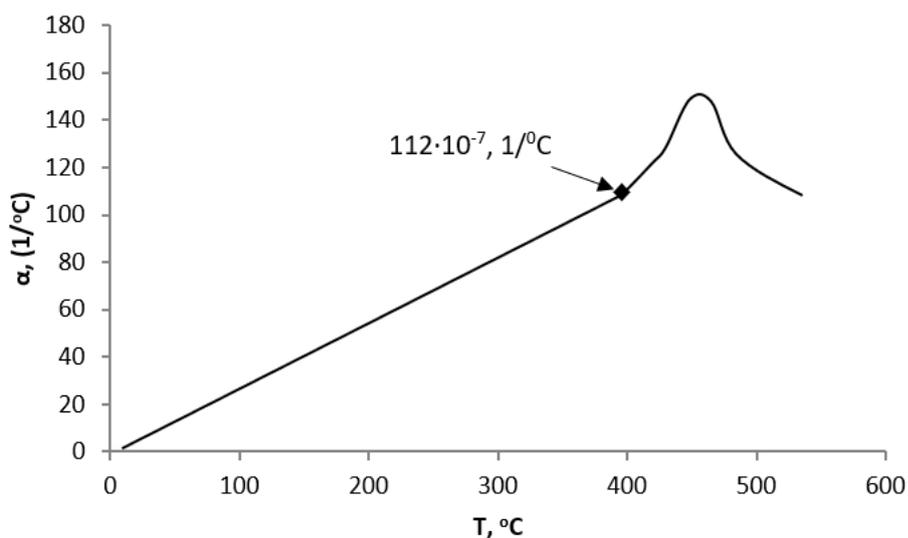


Рисунок 4.2 – Дилатометрическая кривая экспериментальной фритты Фэ–5

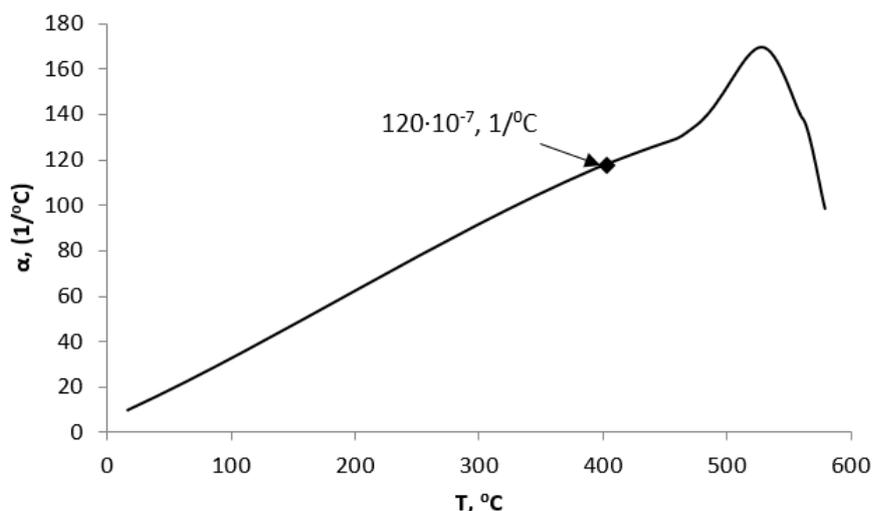


Рисунок 4.3 – Дилатометрическая кривая заводской фритты

На фотографии приведен вид откола эмалевого покрытия после испытания образца на прочность сцепления (ГОСТ Р 52569 – 2006), что говорит о достаточно высокой адгезии силикатного покрытия со сталью (рисунок 4.4). Микроснимок боковой поверхности эмали на основе фритты Фэ-5 (рисунок 4.5) показывает незначительные поры вблизи границы стекло – металл и сплошную однородность эмали вблизи поверхности, что говорит о высокой сплошности покрытия (ГОСТ Р 52569 – 2006) скола внутренней структуры эмали и толщину 0,5 мм.



а

б

с

Рисунок 4.4 – Фотографии ( $\times 200$ ) поверхности образцов экспериментальной эмали с ZnO (Фэ-5): а – до испытания на сцепление; б – после испытания на сцепление; с – эмаль заводская (Фз) после испытания на сцепление

Свойства фритт и полученных из них эмалей в ходе исследования сравнивались с требуемыми показателями ГОСТ 52569-2006 (таблица 4.6).

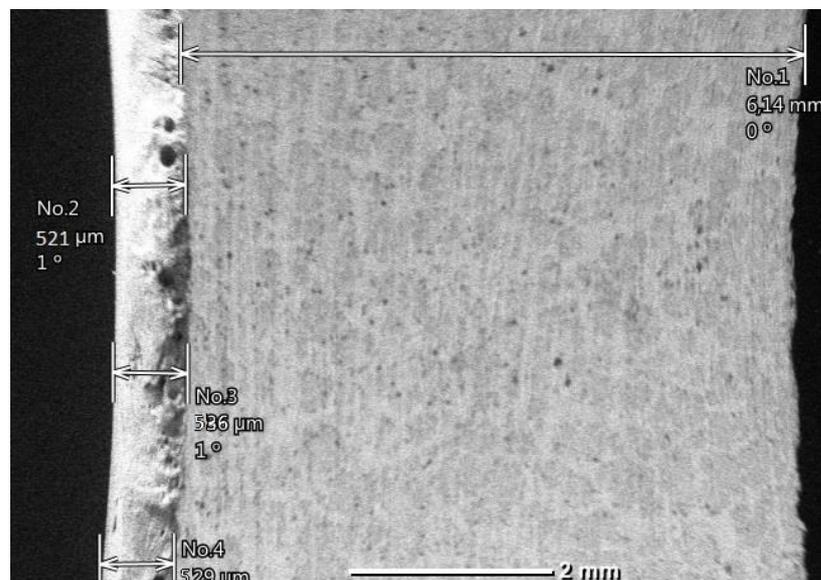


Рисунок 4.5 – Микроснимок торца образца эмали, полученной из экспериментальной фритты Фэ-5

Таблица 4.6 – Свойства заводской и экспериментальной фритт и полученных из них эмалей

Экспериментальные образцы и ГОСТ	Свойства фритты		Свойства эмали		
	Растекаемость фритты	Коэффициент линейного расширения	Щелочестойкость, %	Кислотостойкость, %	Оценка сцепления, баллы
Фз	47 мм	$120 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0,85	1,2	4
Фэ-5	45 мм	$112 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	0,1	0,3	4
Гост 52569-2006	более 38 мм	$90\text{--}130 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	не более 1,6	не более 0,65	не менее 4

Экспериментальный состав фритты с 5 % ZnO показал наиболее высокую химическую стойкость, поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием фритты данного состава.

## 4.2 Интенсификация процесса стеклообразования боросиликатной фритты способом индукционного нагрева

В данном разделе исследовали процессы силикато- и стеклообразования при получении фритты методом индукционного нагрева. Шихта состав которой приведен в таблице 4.4 готовилась с учетом летучести компонентов: борная кислота – 15%, оксид цинка – 4 %, кальцинированная сода – 3,2%, калиевая селитра – 12 %.

Для сравнения процесс получения фритты проводили двумя способами: электрического и индукционного нагрева. Электрический способ осуществляли путем варки фритты в корундовом тигле объемом 200 мл в лабораторной электрической печи (ИТМ 12.1400) с карбидными нагревателями. Индукционный способ проводили в графитовом тигле объемом 200 мл с использованием установки индукционного нагрева ИМ 60-8-50/WD3-2,4 «Амбит» мощностью до 60 кВт (рисунок 4.6).

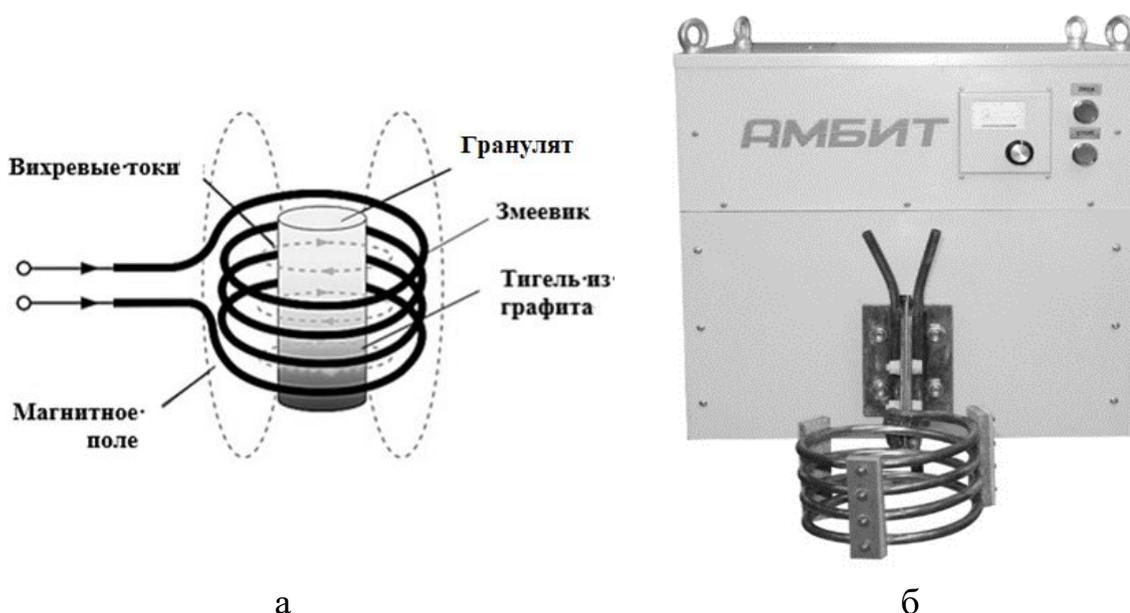


Рисунок 4.6 – Принципиальная схема индукционного нагрева (а) и установка индукционного нагрева «Амбит» (б)

Получение фритты в процессе варки в лабораторных печах электрического и индукционного нагрева проводили согласно разработанной технологической схемы (рисунок 4.7).

Отличие способа индукционной варки от электрической связано с необходимостью проведения дополнительной операции – термообработки прессовок шихты. Это обусловлено высокоскоростным нагревом в печах такого типа, способностью за секунду разогреваться на 250 °С, что в случае использования исходной шихты приведет к обильному выделению газов и возможным выбросам расплава из тигля.

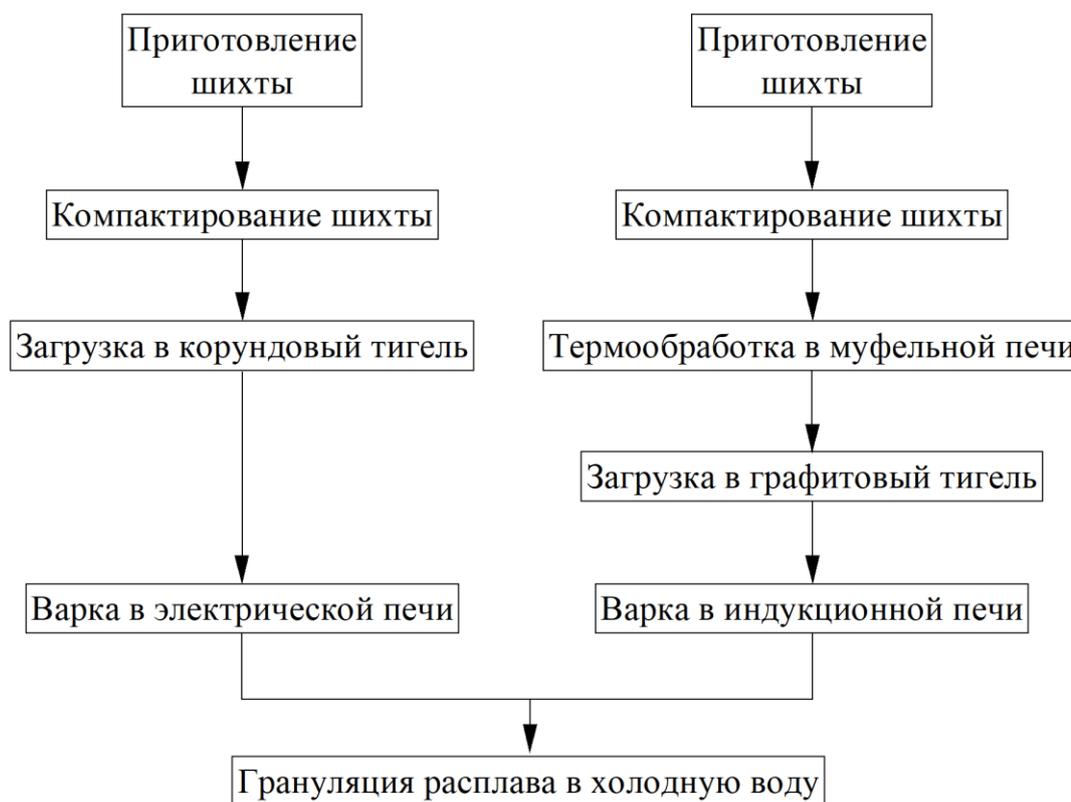


Рисунок 4.7 – Технологическая схема получения фритты в лабораторных печах электрического и индукционного нагрева

С целью избегания данных процессов шихту компактировали, прессовки выдерживали в трех температурных режимах при 700 °С, 750 °С, 800 °С в течение 2, 3, 4 часов в муфельной печи, соответственно. При данных режимах

протекают большинство процессов дегазации шихты и начинаются процессы образования легкоплавких эвтектик, что делает состав менее реакционно активным, следовательно, более безопасным. Термообработанные прессовки при этом не растекались, их поверхность была остеклована, внутри гранулят имел пористую структуру (рисунок. 4.8).

Получение фритты индукционным способом рассматривается как двухстадийный процесс. На первом этапе протекают основные реакции силикатообразования с выделением, в первую очередь таких газов, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . На втором этапе полученный гранулят расплавляется с растворением в расплаве остаточного кремнезема и сливается в воду. Продолжительность процесса в индукционной печи занимает десять минут.



Рисунок 4.8 – Прессовки шихты после термообработки

Эксперимент показал, что графитовый тигель разогревается до красного каления в течение первых двух минут, гранулят начинает оплавляться по краям тигля. Через три минуты от начала нагрева наблюдается полное расплавление гранулята с одновременно слабым кипением расплава и образованием сначала крупных пузырей (~5 мм), и постепенным переходом в мелкие пузыри. На шестой минуте кипение расплава снижается, что свидетельствует о значительном удалении растворенных газов. К концу варки процесс осветления заканчивается, поверхность расплава становится зеркальной, расплав легко выливается из тигля.

Качество полученного полуфабриката фритты оценивали по ее фазовому составу. Согласно данным РФА, синтезированный гранулят представляет собой стеклокристаллический материал (рисунок 4.9- 4.11).

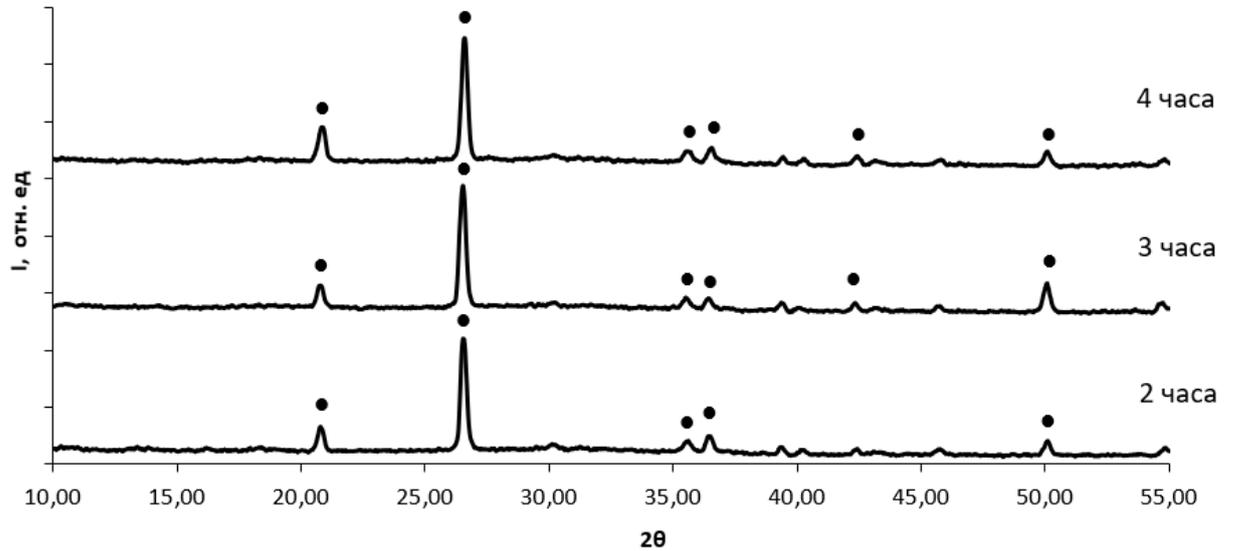


Рисунок 4.9 – Рентгеновская дифрактограмма термообработанного гранулята с выдержкой 2; 3; 4 часа при температуре 700 °С: ●—SiO<sub>2</sub>

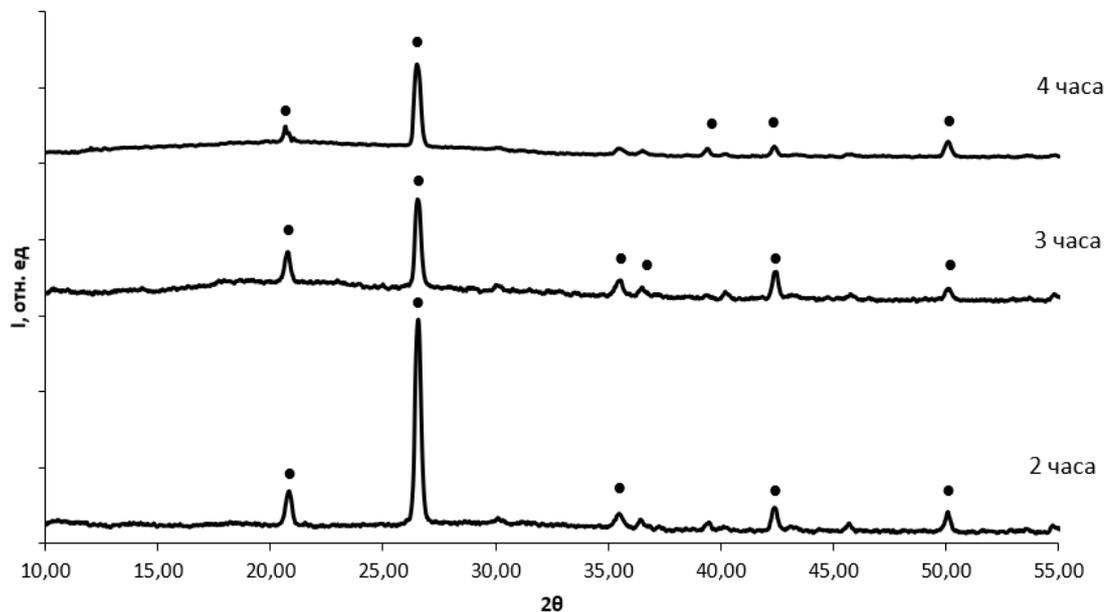


Рисунок 4.10 – Рентгеновская дифрактограмма термообработанного гранулята с выдержкой 2; 3; 4 часа при температуре 750 °С: ●— SiO<sub>2</sub>

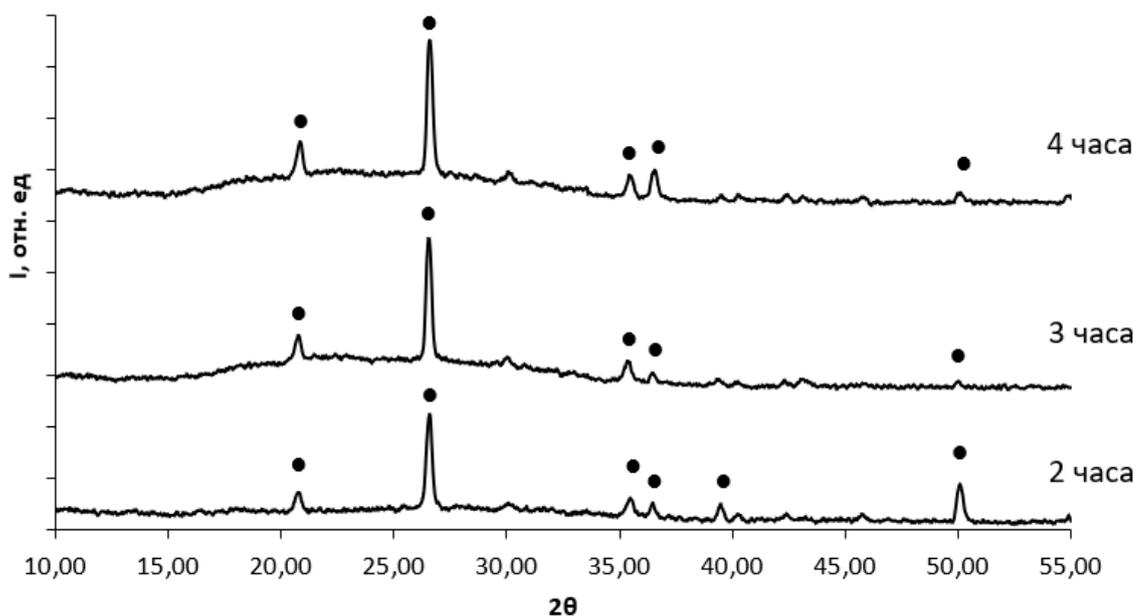


Рисунок 4.11 – Рентгеновская дифрактограмма термообработанного гранулята с выдержкой 2; 3; 4 часа при температуре 800 °С: ● –SiO<sub>2</sub>

Количество кристаллической фазы определяли методом полнопрофильного внутреннего стандарта с использованием программы «Renex». В результате измерений установлен оптимальный режим обработки шихты при 800 °С в течении 3 часов, количество кристаллической фазы составило 26 %, количество стеклофазы соответственно 74 % (таблица 4.7). Кристаллическая фаза представлена кварцем.

Таблица 4.7 – Содержание кристаллических и аморфных фаз в грануляте (%)

Продолжительность выдержки при максимальной температуре, час	Количество кристаллической (Кр.) и аморфной фаз (Ам.) в грануляте (%), полученном при температуре, °С					
	700		750		800	
	Кр	Ам	Кр	Ам	Кр	Ам
2	50	50	40	60	37	63
3	50	50	37	63	26	74
4	47	53	37	63	24	76

Эффективность варки фритты в лабораторных печах электрического и индукционного нагрева оценивали через отношение теоретически затраченного тепла на варку фритты к затратным ресурсам в виде потребляемой мощности печи и продолжительности варки фритты в тигле объемом 200 мл (формула 4.1). Удельный расход тепла рассчитывали по методу Матвеевых-Френкеля.

$$E = ((Q_T \cdot m) / (W \cdot \tau)) \times 100 \quad (4.1)$$

где, E – эффективность варки фритты, %;

$Q_T$  – теоретический удельный расход тепла на варку стекла, кДж/кг;

m – масса фритты в тигле объемом 200 мл, (0,1 кг);

W – мощность печи, использованная для варки фритты, кДж/ч;

$\tau$  – продолжительность варки фритты, ч.

При расчете учитывалось, что варка фритты индукционным способом является двухстадийным процессом, его продолжительность складывается из времени предварительной термообработки шихты в муфельной печи и времени нагрева в индукционной печи.

Экспериментальным путем установлено, что полная продолжительность предварительной термообработки шихты составляет шесть часов, время нагрева в индукционной печи десять минут. Данные теплотехнических показателей лабораторных печей, использованных в эксперименте, приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Сравнительный анализ теплотехнических показателей работы лабораторных печей для тигельной варки фритты

Теплотехнические показатели работы печи	Тип лабораторной печи		
	электрическая	муфельная	индукционная
Мощность, кДж/час	18000	7920	10800
Скорость нагрева, °С/час	120	350	8100
Продолжительность варки, час	12	6	0,17
Температура варки, °С	1400	750	1400
Эффективность варки, %	18	79	

Значения эффективности варки, рассчитанные по формуле 4.1, представленные в таблице показали, что варка фритты по двухстадийному процессу эффективнее процесса варки в электрической печи в четыре раза.

### 4.3 Сравнительный анализ физико-химических свойств эмали на основе фритт, полученных разными способами

Для установления влияния различных видов варки на физико-химические свойства исследуемой эмали проведен рентгенофазовый анализ фритт, полученных путем варки в индукционной и электрической печах, показывает, что обе фритты проварились и перешли в аморфное состояние (рисунок 4.12).

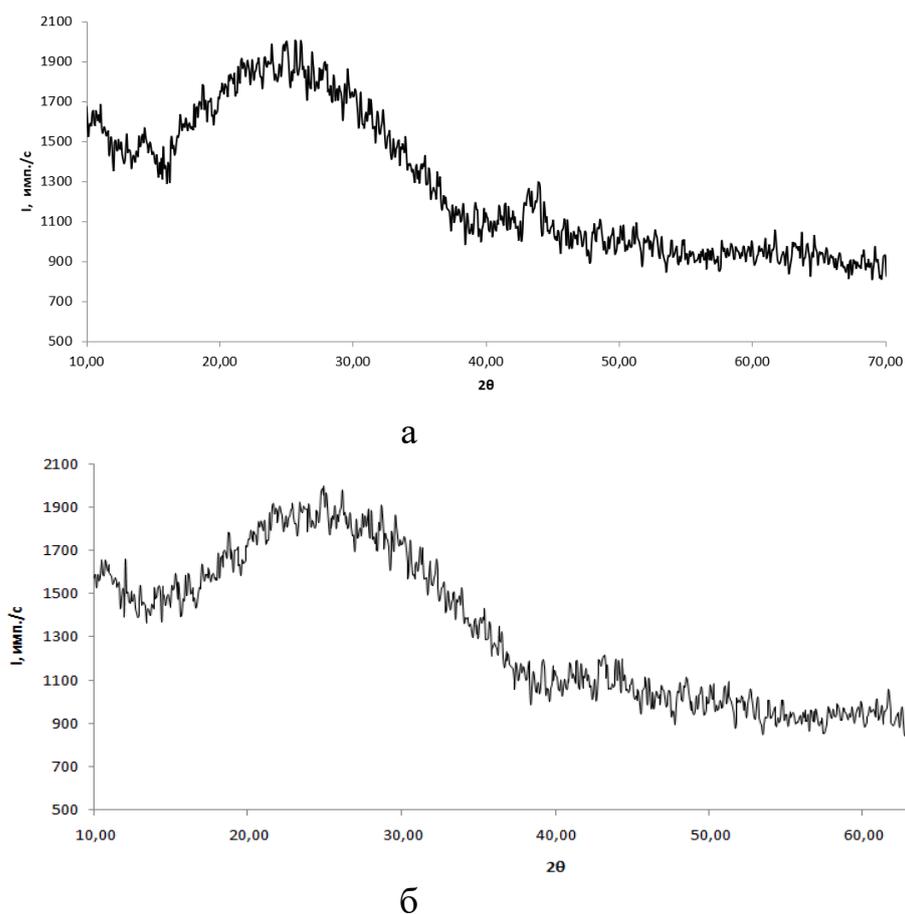


Рисунок 4.12 – Дифрактограмма фритты, полученной в печи:

а – электрического нагрева, б – индукционного нагрева

Результаты определения физико-химических свойств фритты, сваренной в индукционной печи, а также свойства эмали, полученной на ее основе, приведены в таблице 4.9. Установлено, что фритта, полученная индукционным способом, полностью соответствует требованиям по растекаемости 45 мм и коэффициенту термического расширения  $120 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ . Химическая стойкость эмали, полученной из данной фритты соответствует ГОСТ 24405–80, также соответствует стандартным требованиям ТУ 2367 – 143 – 00186335 – 2015, что указывает на возможность ее применения для эмалирования стальных труб с повышенной стойкостью к кислотам и щелочам.

Таблица 4.9 – Свойства фритт и эмалей, полученных разными способами

Свойство фритты и эмали	Свойства фритты, полученной		Требования ТУ 2367–143 – 00186335– 2015
	индукционным нагревом	электрическим нагревом	
Растекаемость, мм	45±1	46±1	не менее 43
ТКЛР, °C <sup>-1</sup>	120	116	85–105·10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup>
Химическая стойкость к HCl 20 %	3,4±0,5	3,2±0,5	< 3,75 г/м <sup>2</sup>
Химическая стойкость к NaOH 20 %	2,0±0,5	2,2±0,5	< 2,5 г/м <sup>2</sup>
Блеск, %	78±1	79±1	–

Электронная микроскопия исследуемых образцов показала визуальное сходство структур сваренных эмалей на микроуровне. При одинаковом увеличении эмалевого покрытия (×500) на всех образцах поверхность однородна не наблюдается граница разделения фаз. В ходе испытания на химическую устойчивость эмалевого покрытия в растворе 20 % горячей соляной кислоте на всех образцах наблюдается неоднородная структура, связанная с неоднородностью протравленных участков покрытия (рисунок 4.13).

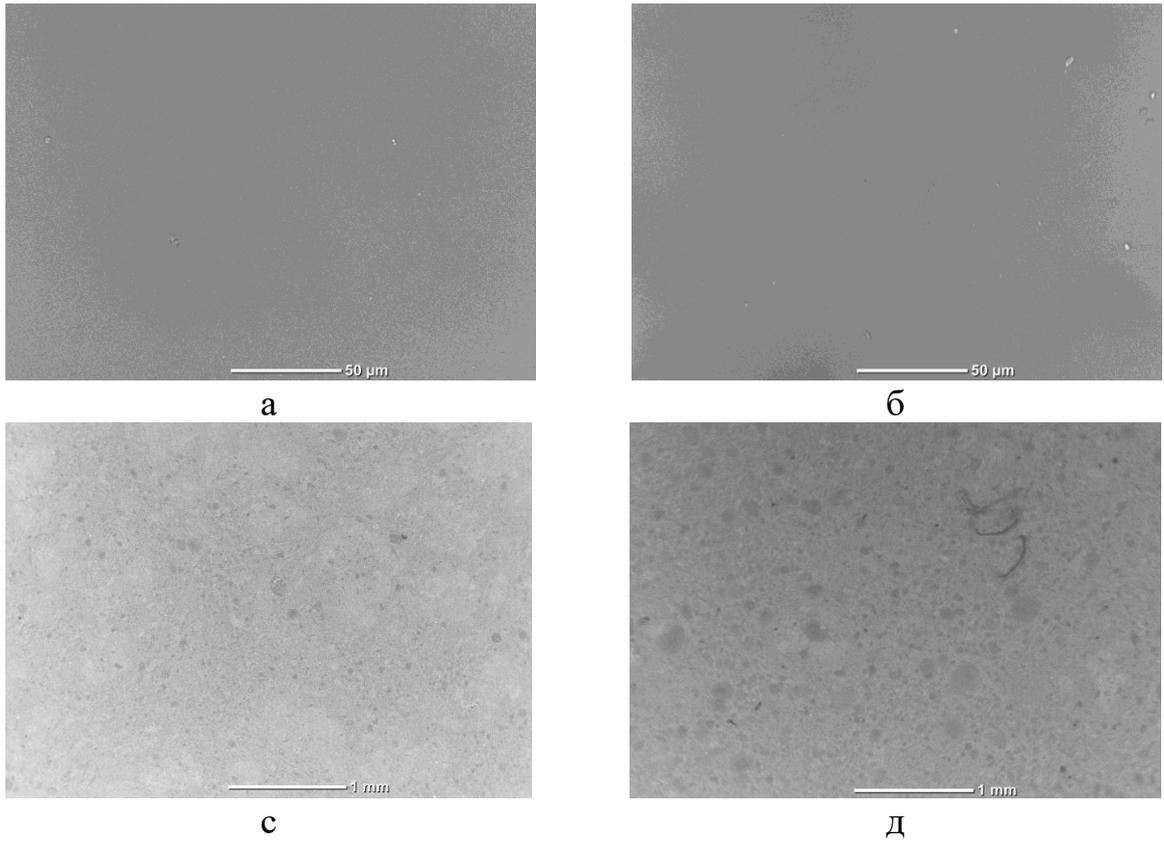
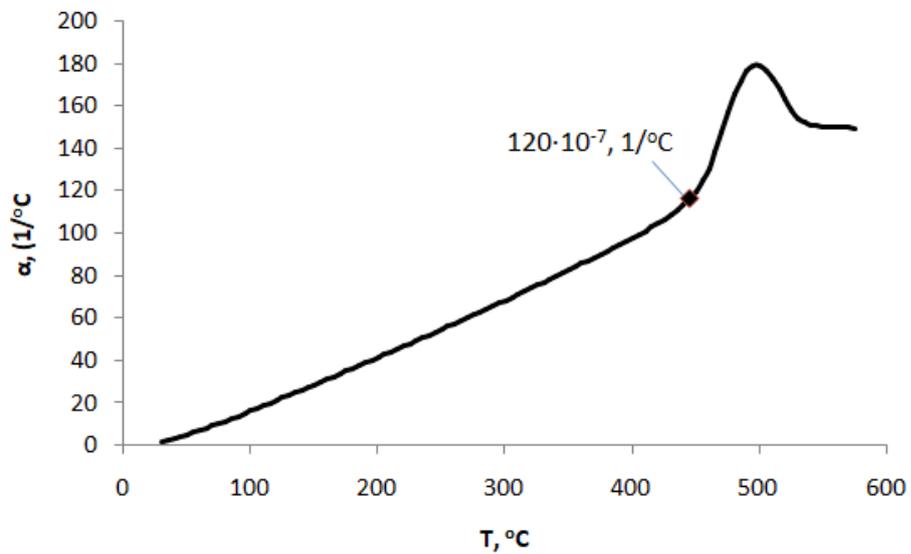


Рисунок 4.13 –Электронные микроснимки экспериментальной эмали (ФЭ-5), полученной из фритты: а – индукционным нагревом; б – электрическим нагревом; с – после испытания на кислотостойкость (индукция); д – после испытания на кислотостойкость (электрический нагрев)



а

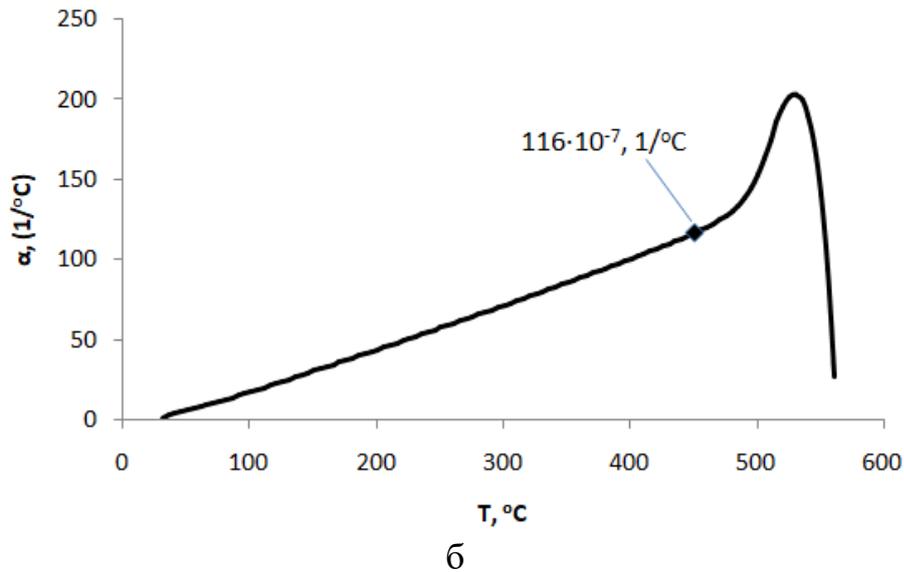


Рисунок 4.14 – Дилатометрическая кривая фритты, полученной:  
 а – индукционным нагревом, б – электрическим нагревом

Установлено ускорение процессов стеклообразования при получении фритты эмали боросиликатного состава способом индукционного нагрева. Полученная фритта является аморфной, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, и отвечает стандартным требованиям по растекаемости 45 мм и коэффициенту термического расширения  $120 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (рисунок 4.14). Химическая стойкость эмали, полученной из данной фритты, также соответствует стандартным требованиям, что указывает на возможность ее применения для эмалирования стальных труб с повышенной стойкостью к кислотам и щелочам (таблица 4.9).

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Разработанный состав фритты для эмалирования стальных труб содержит  $\text{SiO}_2$  – 51,7 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,6%;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 10,8%;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 12,1%;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,6%;  $\text{ZnO}$  – 5%;  $\text{CaO}$  – 3,8%;  $\text{MgO}$  – 0,6%;  $\text{TiO}_2$  – 4,7%;  $\text{MnO}_2$  – 2,6%;  $\text{NiO}$  – 1,1%;  $\text{CuO}$  – 0,8%;  $\text{CoO}$  – 0,8%, имеет повышенную, по сравнению со стандартной фриттой (марка ЭСП-200, ГОСТ Р 52569–2006) кислотостойкость и щелочестойкость, что подтверждается снижением потерь массы после воздействия 20%-ного раствора соляной кислоты в течение 2 ч в четыре раза и после воздействия 4%-ного раствора гидроксида натрия в течение 2 ч в восемь раз.

2. Фритта разработанного состава, содержащая 5 %  $\text{ZnO}$ , рекомендуется для эмалирования стальных трубопроводов, так как отвечает требованиям фритт, предназначенным для получения покрытий стальных труб (ГОСТ Р 52569–2006): растекаемость 45 мм, ТКЛР  $112 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ , сцепление эмали со стальной подложкой 4 балла.

3. Эффективность тигельной варки фритты в лабораторной печи индукционного нагрева в четыре раза выше по сравнению с тигельной варкой в лабораторной печи электрического нагрева, что обусловлено сокращением продолжительности процесса варки в два раза и снижением потребления энергии в четыре раза. Фритты, полученные способом индукционного и электрического нагрева, идентичны по физико-химическим свойствам.

4. С увеличением продолжительности выдержки шихты при максимальной температуре с двух до четырех часов количество остаточной кристаллической фазы в полуфабрикате снижается в два раза (с 50 % до 24 %). Дальнейший нагрев полуфабриката в индукционной печи в течение 10 минут приводит к получению полностью аморфной фритты, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

## **5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БОРОСИЛИКАТНОЙ ЭМАЛИ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СТАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ**

В данной главе проводятся результаты исследования влияния, введенных в покровный шликер, наноразмерных частиц оксида цинка на антибактериальные свойства эмали системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , нанесенной на стальную подложку и обожженной при температуре 850 °С.

### **5.1 Состав и технология получения белой боросиликатной эмали с добавкой наноразмерных частиц оксида цинка**

Для эмалирования выбрана стандартная фритта марки ЭСП-117 (ГОСТ 24405-80. Эмали силикатные (фритты)), предназначенная для получения белых покровных стальных изделий. Фритта данной марки имеет значение термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в пределах  $80 - 95 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  и растекаемость от 30 до 55 мм (таблица 5.1). Приготовленную шихту рассчитанного состава варили в корундовых тиглях в электрической печи с карбидными нагревателями при температуре варки 1300 °С с выдержкой 60 минут. Расплав охлаждали методом грануляции в холодную воду.

Расчетное (программа Sky Glass) значение ТКЛР выбранной для исследования экспериментальной покровной белой фритты (Фэ) составляет  $87,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Экспериментально определенное значение растекаемости составляет 45 мм. С учетом ТКЛР используемой металлической подложки – сталь марки Ст3 ( $101 - 118 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), покровная эмаль наносилась на грунт. Экспериментально определенное значение ТКЛР грунтовой эмали составляет  $102,5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (рисунок 5.1).

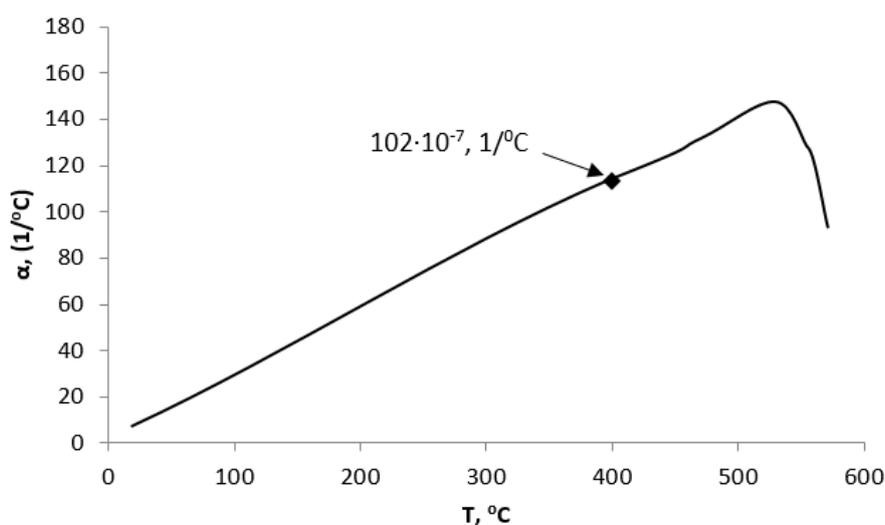


Рисунок 5.1 – Дилатометрическая кривая грунтовой эмали для антибактериального покрытия

Таблица 5.1 – Химический состав и свойства фритт

Фритта	Содержание оксидов, мас. %								Свойства	
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ТКЛР, 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup>	L, мм
ЭСП-117	42–45	12–16	1–4	15–18	3–8	1–3	11–15	2–4	80-95	35-45
Фэ	44	12	4	16	3	2	15	4	87,5	45

В состав фритты входит фтор в количестве 3 мас. % свыше 100 %; L – растекаемость

Грунтовый слой наносили обливом подложки шликером с образованием слоя толщиной не более 2 мм, с последующей сушкой при 100 °C и обжигом при температуре 870 ± 5°C в течение 3 минут. Компонентный состав грунтового и покровного шликера приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Состав шликера для получения исследуемого образца эмали

Компонент шликера	Компонентный состав шликера, г	
	грунтовый	покровный
Фритта (Фэ)	100	100
Песок	15	–
Глина	6	5
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0,5	–
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	–	0,15
ZnO <sub>нано.</sub>	-	0 – 1
H <sub>2</sub> O дистиллированная	50	50

В качестве модифицирующей добавки для покровной эмали использован наноразмерный оксид цинка, полученный электродуговым сжиганием цинковой проволоки (ИФПМ РАН СО г. Томск). Средний размер частиц оксида цинка составляет 50 нм (глава 2, п. 2.1.2).

Технологическая схема получения эмалевого покрытия на стальной подложке представлена на рисунке 5.2. Отличительной особенностью данного технологического процесса является то, что наноразмерный оксид цинка вводили в покровный шликер, для придания покрытию антибактериальных свойств.



Рисунок 5.2 – Технологическая схема получения антибактериальной эмали

Для равномерного распределения частиц ZnO в шликере, суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 10, 20, 30 и 40 минут. Эксперимент показал, что оптимальной продолжительностью ультразвуковой обработки является 30 мин, максимальное введение частиц ZnO в шликер не должно превышать более 1%, так как после настаивания шликера при большем содержании частиц наблюдается их коагуляция и расслаивание суспензии. Поэтому для дальнейшего исследования были выбраны 4 оптимальные точки составов с содержания ZnO в шликер: 0; 0,25; 0,5; 1 мас. %.

После обжига покровной эмали с наноразмерными частицами ZnO в количестве 0; 0,25; 0,5; 1 мас. % при температуре  $850 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 5 минут установлено визуальное отличие поверхностей образцов эмалей. На образцах с содержанием частиц ZnO 1 % наблюдаются вкрапления и цветовая неоднородность (рисунок 5.3, б), в то время как для образца с 0,5 % ZnO покрытие однородное, белого цвета, КДО – 75 %. Химическая стойкость к 4 % раствора уксусной кислоты - класс А (рисунок 5.3, а). Термическая стойкость образца экспериментальной эмали образца с 0,5 % ZnO проверялась для эмалирования посуды. Эмалевое покрытие должно выдерживать испытание на тепловой удар. Разность температур нагрева и охлаждения покрытия должна быть не менее  $220^\circ\text{C}$  [16]. После двух циклов испытания ( $20 - 100 - 20 - 232 - 20$ )  $^\circ\text{C}$  эмалевое покрытие визуально не имеет отколов, трещин.

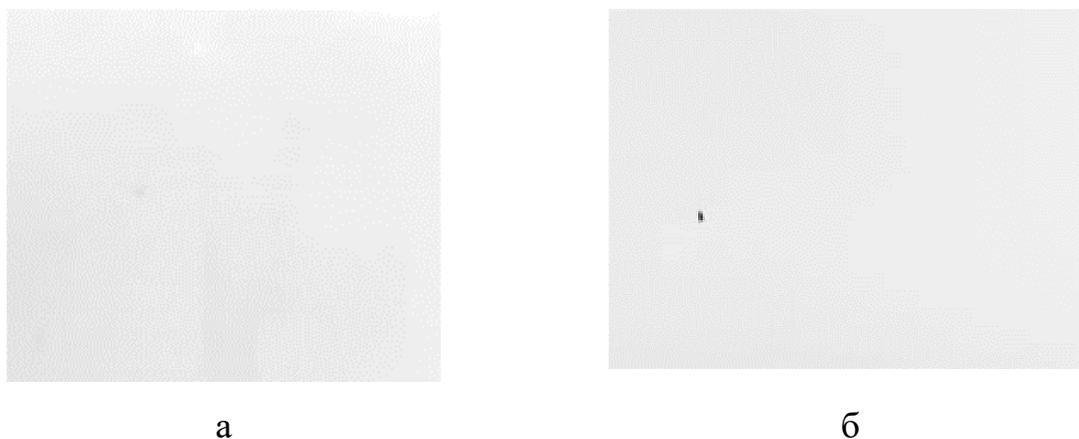


Рисунок 5.3 – Фотографии ( $\times 200$ ) поверхности образцов

экспериментальной эмали с содержанием наночастиц ZnO: а) 0,5 %; б) 1 %

Установлено, что значение КДО поверхности эмали без ZnO составляет 78 %, в то время как с 1 % ZnO значение КДО снижается до 70 %. Вероятно, это связано с коагуляцией наночастиц при нанесении на стальную подложку с последующим обжигом, что приводит к неоднородности покрытия. Это видно из электронных микроснимков эмали, с ростом содержания в эмали ZnO неоднородность покрытия увеличивается (рисунок 5.4).

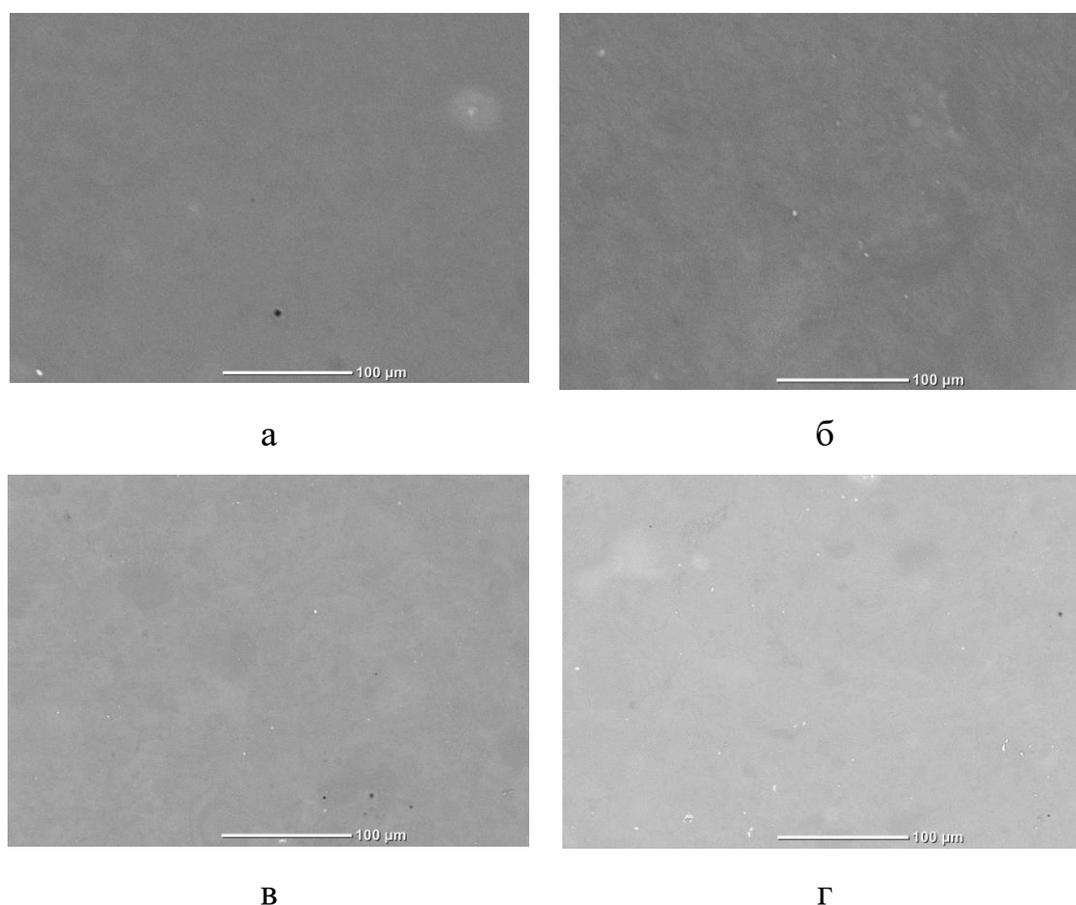


Рисунок 5.4 – Электронные микроснимки структура поверхности эмали с содержанием наночастиц ZnO, масс. %: а – 0; б – 0,25; в – 0,5; г – 1,0

Результаты рентгенофазового анализа полученной эмали показали, что синтезированная эмаль относится к стеклокристаллическим материалам, т.к. присутствуют рефлексы, отвечающие  $\text{TiO}_2$  (рисунок 5.5).

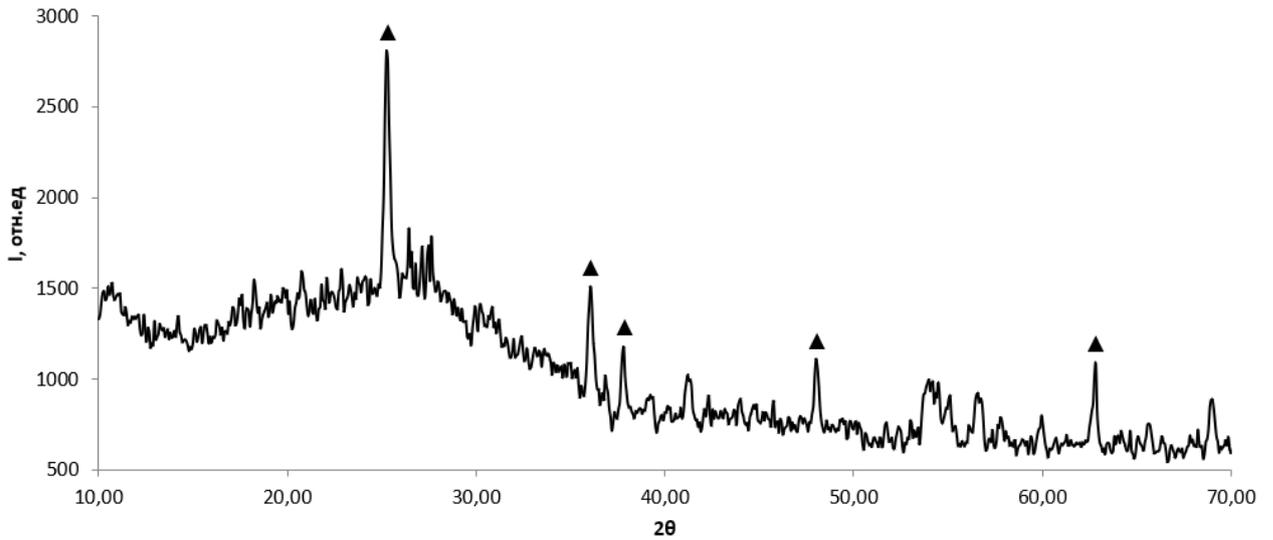


Рисунок 5.5 – Дифрактограмма экспериментальной эмали: ▲ -  $\text{TiO}_2$

В ходе испытания фритты на dilatометре Dil 402 PC, значение ТКЛР составило  $86 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , что в сочетании с грунтовой эмалью обеспечивает надежное сцепление с металлической подложкой (рисунок 5.6).

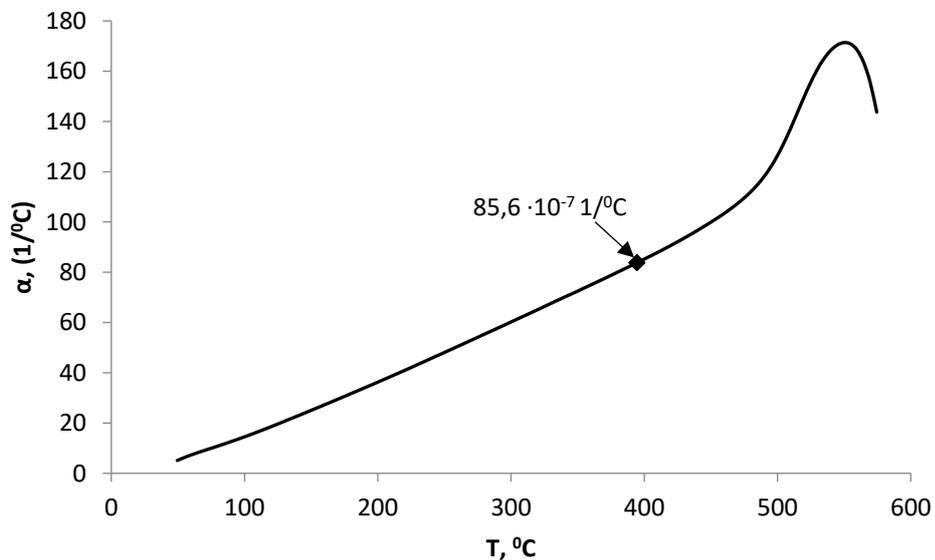


Рисунок 5.6 – Dilатометрическая кривая грунтовой эмали для стали Ст3

Экспериментальный состав фритты с содержанием наночастиц  $\text{ZnO}$  обладает следующими характеристиками: ТКЛР –  $86 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; химическая стойкость к 4 % раствора уксусной кислоты - класс А и приемлемыми

эстетическими свойствами КДО – 75 %, поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием фритты данного состава.

## 5.2 Оценка антибактериальных свойств эмалевого покрытия

Определение антибактериальных свойств проводили в соответствии со стандартом ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов». Для исследований выбраны грамотрицательные бактерии *E. coli* – штамм ATCC 8739 (кишечная палочка) и грамположительные бактерии *St. aureus* – штамм ATCC 6538P (золотистый стафилококк).

В качестве питательной среды для размножения бактерий выбрана среда LB (Lysogeny Broth) с агаром. Варка среды проводилась при температуре 280°C до полного растворения порошка в воде, в 600 мл воды растворяли 25,0 г среды. Чашки Петри и среду с агаром стерилизовали автоклавированием при температуре  $121 \pm 2^\circ\text{C}$ , давлении  $103 \pm 5$  КПа в течение 30 мин. Двадцать миллилитров теплой среды заливали в стерильные чашки Петри и выдерживали до комнатной температуры. Культуру клеток выращивали в жидкой среде LB в шейкер-инкубаторе при 37°C и 250 об/мин в течение 8 ч.

Антибактериальные свойства эмалированных образцов определяли по схемам, представленным на рисунках 5.7 и 5.8. Схемы включают тестирование образцов после их воздушной контаминации в течение 1 ч. путем подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ), инкубированных с поверхности эмали, методом отпечатка или методом смыва.

Перед тестированием эмалированные образцы обрабатывали 70% этанолом. Для воздушной контаминации исследуемые образцы помещали в нестерильную комнату на один час. Для каждого образца исследование повторяли три раза. Для контроля воздушной среды рядом с образцами помещали открытую чашку Петри со стерильной агаризированной средой LB. По истечении одного часа делали отпечатки образцами эмали на стерильной

среде LB в чашках Петри, которые инкубировали в течение 48 ч. в термостате при 37°C с последующим подсчетом КОЕ.

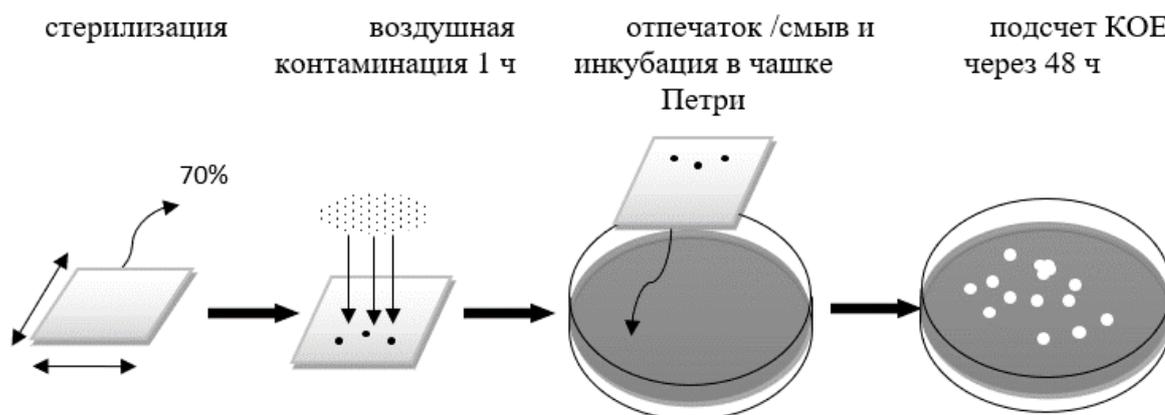


Рисунок 5.7 – Схема исследования антибактериальной активности эмали способом воздушной контаминации (метод отпечатка)

Количество колониеобразующих единиц на квадратном сантиметре агаризированной среды рассчитывали по формуле 5.1, показатель антибактериальной активности ( $R$ ) в соответствии с ISO 22196:2011 рассчитывали по формуле 5.2.

$$N = (100 \times C \times D \times V) / A, \quad (5.1)$$

$N$  – количество КОЕ, подсчитанное на 1 см<sup>2</sup> питательной среды исследуемого образца;  $C$  – среднее количество КОЕ, подсчитанное в трех параллельных опытах (3 чашки Петри);  $D$  – коэффициент разбавления раствора для инокуляции (принят за 1);  $V$  – объем H<sub>2</sub>O<sub>д.</sub> для смыва, мл;  $A$  – площадь поверхности покровной пленки в мм<sup>2</sup>.

$$R = U_t - A_t, \quad (5.2)$$

$R$  – показатель антибактериальной активности;  $U_t$  – значение десятичного логарифма среднего количества КОЕ на контрольном образце через 24 ч. после инокуляции, КОЕ/см<sup>2</sup>;  $A_t$  – значение десятичного логарифма среднего количества КОЕ на исследуемом образце через 24 ч. после инокуляции, КОЕ/см<sup>2</sup>.

Тестирование образцов на антибактериальный эффект по отношению к культурам клеток *E. coli* и *St. aureus* проводили путем инокуляции раствором 0,4 мл с концентрацией  $0,6 \cdot 10^9$  кл/мл на поверхность образца размером 50×50 мм. Далее образцы накрывали полимерной пленкой и инкубировали в закрытой чашке Петри 24 ч. при температуре 35°C (рисунок 5.8).

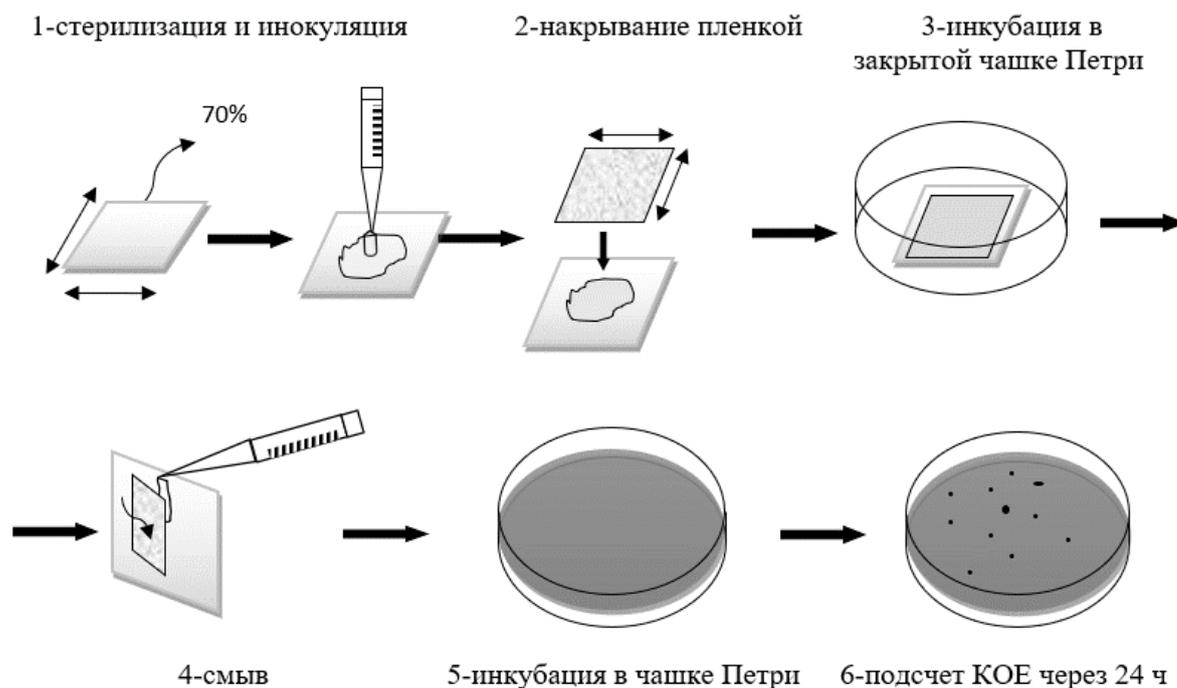


Рисунок 5.8 – Схема исследования антибактериальной активности эмали к культурам бактерий способом смыва

Контаминацию эмалированных образцов осуществляли воздушным способом, для чего исследуемые образцы помещали в нестерильную комнату на один час. Рядом с образцами помещали открытую чашку Петри со стерильной агаризированной средой LB. Посев бактерий, перенесенных с поверхности эмали на поверхность питательной среды, осуществляли методом отпечатка (рис. 5.9) и методом смыва (рисунок 5.10).

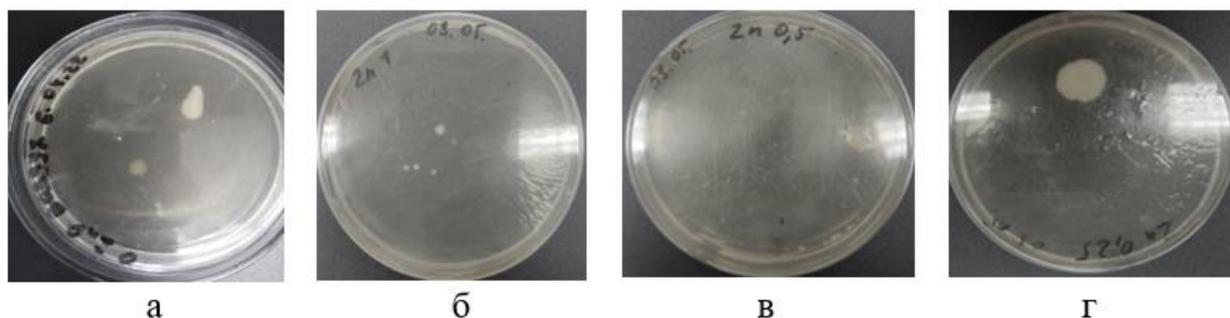


Рисунок 5.9 – Питательная среда с бактериями, инкубированными методом отпечатка, с поверхности образца с содержанием ZnO, масс. %: а – 0; б – 0,25; в – 0,5; г – 1,0

Результаты исследования антибактериальной активности поверхности эмалированных образцов, полученных с добавлением оксида цинка и без него, методом отпечатка приведены в таблица 5.3. Установлено, что максимальное количество колониобразующих единиц наблюдается на поверхности образца, не содержащего ZnO, а минимальное – для образца с ZnO в количестве 0,5 %. Количество КОЕ в последнем образце снижается в среднем 4,5 раза. При этом количество колониобразующих единиц на поверхности образца зависит от содержания оксида цинка в эмали непрямолинейно. С увеличением содержания ZnO с 0,25 % до 0,5 % КОЕ снижается примерно в три раза. При дальнейшем росте ZnO с 0,5 % до 1 % количество КОЕ увеличивается до среднего значения 3,3. Данный эффект можно объяснить влиянием качества поверхности на его антибактериальную активность. В случае введения в шликер одного процента наноразмерного оксида цинка, поверхность эмали несколько теряет блеск и приобретает незначительную пористость, что связано с коагуляцией наночастиц при нанесении на стальную подложку и ее обжиге. Пористая структура эмали способствует культивированию бактерий.

Аналогичная картина наблюдается при сравнительном анализе антибактериальной активности поверхности методом смыва (таблица 5.3, рисунок 5.10). В сравнении с контрольным образцом (чашка Петри) количество КОЕ снижается в 3,4 раза для образца с 0,5 % ZnO. Минимальное

количество КОЕ также наблюдается для образца с оксидом цинка в количестве 0,5 %. С увеличением содержания в эмали оксида цинка до 1 % количество КОЕ увеличивается до среднего значения 6, это в среднем в 1,3 раза меньше по сравнению с образцами без модифицирующей добавки.

Таблица 5.3 – Количество КОЕ, инкубированных с поверхности эмали

№	Количество КОЕ (шт.), определенное методом								Количество КОЕ на чашке Петри
	отпечатка				смыва				
	содержание в эмали ZnO, %				содержание в эмали ZnO, %				
	0	0,25	0,5	1,0	0	0,25	0,5	1,0	
1	8	7	0	4	9	4	5	6	11
2	5	3	2	3	7	3	3	5	12
3	10	5	5	3	8	5	3	7	15
ср.	7,7	5,0	1,7	3,3	8,0	4,0	3,7	6,0	12,7

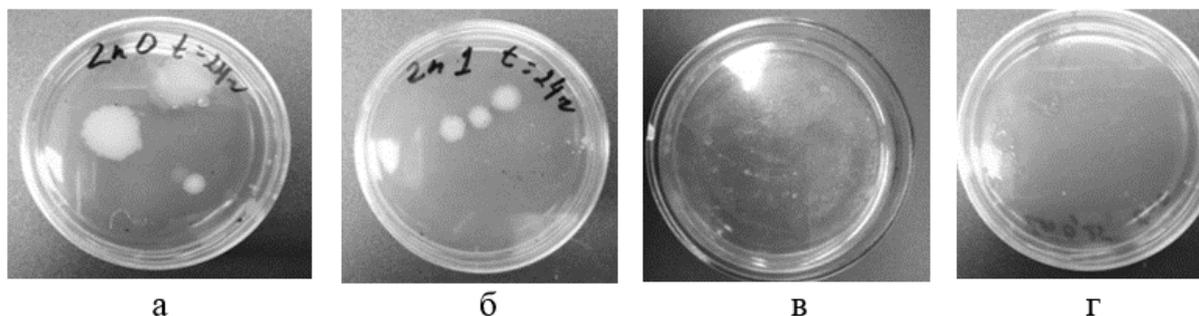


Рисунок 5.10 – Питательная среда с бактериями, инкубированными методом смыва, с поверхности образца с содержанием ZnO, масс. %:

а – 0; б – 0,25; в – 0,5; г – 1,0

Результаты исследования антибактериальных свойств эмали по отношению к грамотрицательным в виде кишечной палочки (*E. coli*) и к грамположительным в виде стафилококка (*St. aureus*) бактериям приведены в таблице 5.4. По отношению к грамотрицательным бактериям наблюдается снижение количества КОЕ после инокуляции через 24 ч. По сравнению с образцом эмали без оксида цинка количество КОЕ в три раза ниже (образец с 0,5 % ZnO). При этом общая тенденция, как и при воздушной контаминации,

сохраняется. С увеличением в эмали количества ZnO с 0,25% до 0,5% количество колониеобразующих единиц уменьшается, а при дальнейшем росте ZnO до 1% незначительно увеличивается.

Таблица 5.4 – Количество КОЕ *E. Coli* и *St. Aureus* на питательной среде после смыва с эмали

№	Количество КОЕ после инокуляции через 24 ч.							
	<i>E. coli</i> (шт.)				<i>St. aureus</i> (шт.)			
	Содержание в эмали ZnO, %				Содержание в эмали ZnO, %			
	0	0,25	0,5	1,0	0	0,25	0,5	1,0
1	8	5	3	3	7	4	3	5
2	12	6	4	8	13	8	2	6
3	9	5	3	5	6	3	2	7
ср.	10,0	5,0	3,3	5,3	8,7	5,0	2,3	6,0

По отношению к стафилококку количество КОЕ после инокуляции через 24 ч снижается в среднем в четыре раза для образца эмали с 0,5 % ZnO в сравнении с эмалью без ZnO. Так же, как и в случае с бактериями *E. coli* наблюдается снижение КОЕ с ростом оксида цинка до 0,5 % и увеличение бактерий стафилококка при содержании в эмали 1 % ZnO.

На гистограмме представлены результаты подсчета количества КОЕ на квадратном сантиметре контрольного образца и образца, содержащего 0,5 % ZnO, через сутки после инокуляции (рисунок 5.11, а). Значения показателя антибактериальной активности, рассчитанные для полученных образцов, подтверждают эффективность эмали, модифицированной оксидом цинка (рисунок 5.11, б). Антибактериальная активность эмали в среднем в пять раз выше к бактериям *E. Coli* и в шесть раз к бактериям *St. Aureus*.

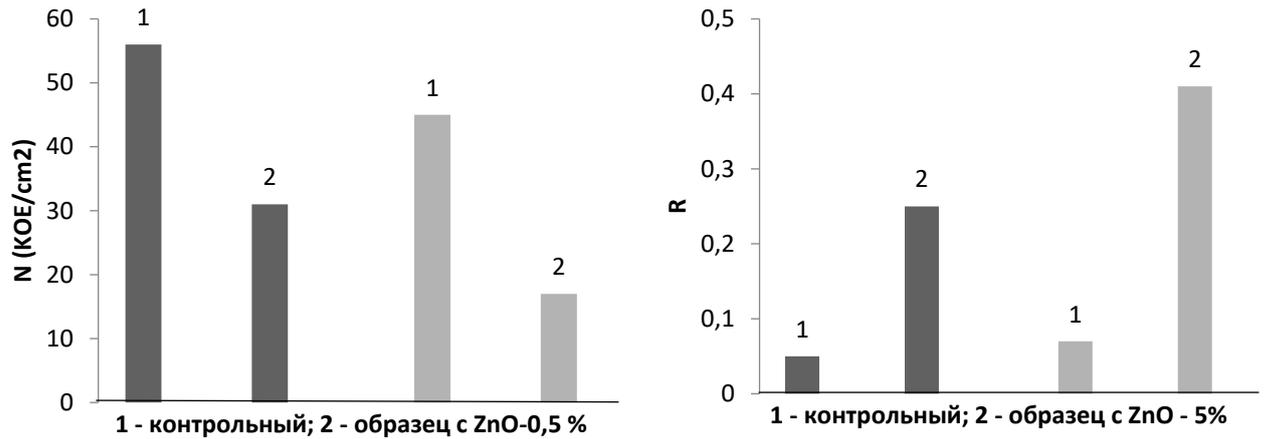


Рисунок 5.11 – Гистограмма количества КОЕ на квадратном сантиметре (N) и показателя антибактериальной активности (R) для образцов с содержанием ZnO, мас. %: 1 – 0; 2 – 0,5

■ – бактерии *E. Coli*; ■ – бактерии *St. Aureus*

Результаты исследований показывают, что эмалевые покрытия, модифицированные наночастицами оксида цинка, не только повышают коррозионную стойкость и улучшают внешний вид металлических изделий, но и придают поверхности антибактериальные свойства. Применение таких эмалированных изделий в медицинских учреждениях и в общественных местах может решать актуальные проблемы распространения микроорганизмов. Это позволяет рассматривать эмали с антибактериальным эффектом как перспективные покрытия.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Двухслойная эмаль, полученная нанесением грунтового шликера на малоуглеродистую сталь (марка Ст3), обожжённая при температуре  $860 \pm 5$  °С в течении 5 минут, с последующим нанесением шликера покровной эмали, модифицированной 0,5 % наноразмерного оксида цинка, обожжённая при температуре  $850 \pm 5$  °С в течении 3 минут, отвечает требованиям к покрытиям внутренней и наружной поверхностей санитарно-технических приборов (ГОСТ Р 52569–2006) и обладает растекаемостью фритты 45 мм, ТКЛР  $86 \cdot 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ .

2. Тридцатиминутная ультразвуковая обработка шликера покровной эмали, содержащей 100 в.ч. фритты, 5 в.ч. глины, 0,15 в.ч. углекислого калия, 50 в.ч. воды дистиллированной, способствует равномерному распределению 0,5 % наноразмерного оксида цинка и позволяет получить белое (КДО 75 %), химически стойкое (класс А к 4 %-ой уксусной кислоте) эмалевое покрытие с термической стойкостью (отсутствие дефектов после двух циклов испытания  $20^{\circ}\text{C} - 100^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C} - 232^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}$ ) и антибактериальными свойствами.

3. Значение антибактериальной активности разработанной эмали, содержащей 0,5 % наноразмерного (50 нм) оксида цинка, по отношению к грамотрицательным бактериям в виде кишечной палочки (*E.coli*), составляет 0,25, что в среднем выше в пять раз в сравнении с контрольным образцом без оксида цинка.

4. Значение антибактериальной активности разработанной эмали, содержащей 0,5 % наноразмерного (50 нм) оксида цинка, по отношению к грамположительным бактериям в виде стафилококка (*St. Aureus*), составляет 0,41, что в среднем выше в шесть раз в сравнении с контрольным образцом без оксида цинка.

5. Эмаль, содержащая 0,5 мас. % наноразмерного оксида цинка, обладает антибактериальным действием по отношению к грамотрицательным (кишечная палочка) и грамположительным (стафилококк) бактериям, что

подтверждается снижением колониобразующих единиц через 24 часа после смыва с эмалированного образца с 56 до 31 шт. (*E. Coli*) и с 45 до 17 шт. по отношению к бактериям (*St. Aureus*).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате научного исследования были выявлены следующие закономерности:

1. Разработан состав фритты для получения эмалевого покрытия на черных металлах (чугун) включает оксиды, в следующем количестве, в мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 43;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 12;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 4;  $\text{TiO}_2$  – 15;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2;  $\text{MgO}$  – 2;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 12;  $\text{K}_2\text{O}$  – 6;  $\text{ZnO}$  – 4, F – 4 сверх 100 %. Данный состав фритты обеспечивает получение эмали с заданным комплексом свойств: класс химической стойкости А+, коэффициент термического расширения  $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , коэффициент диффузного отражения – 83 %, растекаемость фритты – 53 мм.

2. При замене одного процента  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составе покровной эмали, содержащей в мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 43;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 15;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2;  $\text{TiO}_2$  – 17;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3;  $\text{MgO}$  – 2;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 12;  $\text{K}_2\text{O}$  – 6, на 3 %  $\text{ZnO}$  растекаемость фритты увеличивается с 47 до 50 мм, химическая стойкость снижается с класса АА до класса А+. Дальнейший рост количества  $\text{ZnO}$  до 5 % увеличивает растекаемость фритты до 56 мм и снижает класс стойкости до А.

3. Предварительная термическая активация фритты с оксидом цинка до 4 мас. % при температуре 500 °С (30 мин) увеличивает коэффициент диффузного отражения белой эмали до 83 %, снижает температуру кристаллизации эмали с 614 °С до 581 °С по данным дифференциально-термического анализа, что обеспечивает более полную кристаллизацию эмалевого покрытия для чугуна.

4. Разработанный состав фритты содержит  $\text{SiO}_2$  – 51,7 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,6%;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 10,8%;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 12,1%;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,6%;  $\text{ZnO}$  – 5%;  $\text{CaO}$  – 3,8%;  $\text{MgO}$  – 0,6%;  $\text{TiO}_2$  – 4,7%;  $\text{MnO}_2$  – 2,6%;  $\text{NiO}$  – 1,1%;  $\text{CuO}$  – 0,8%;  $\text{CoO}$  – 0,8%, имеет повышенную кислотостойкость и щелочестойкость, отвечает требованиям фритт, предназначенным для получения покрытий стальных труб (ГОСТ Р 52569–2006): растекаемость 45 мм, ТКЛР  $112 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , сцепление эмали со стальной подложкой 4 балла.

5. Эффективность тигельной варки фритты в лабораторной печи индукционного нагрева в четыре раза выше по сравнению с тигельной варкой в лабораторной печи электрического нагрева, что обусловлено сокращением продолжительности процесса варки в два раза и снижением потребления энергии в четыре раза. Фритта, полученная способом индукционного нагрева, отвечает стандартным требованиям по растекаемости, коэффициенту термического расширения и химической стойкости, что указывает на возможность ее применения для эмалирования стальных труб.

6. Установлено, что введение в состав покровной фритты исследуемого состава эмали наноразмерных частиц ZnO в количестве 0,5 % увеличивает значение показателя антибактериальной активности образца эмали по отношению к кишечной палочке (*E. coli*) до 0,25, по отношению к золотистому стафилококку (*St. aureus*) до 0,41, что в среднем выше в пять раз для *E. coli* и в шесть раз для *St. aureus* по сравнению с образцом без ZnO.

7. Количество колониеобразующих единиц в питательной среде с бактериями, инкубированными методом смыва с поверхности образца, содержащего 0,5 % наноразмерного ZnO, после инокуляции через 24 ч. уменьшается в среднем в три раза по отношению к *E. coli* и в четыре раза по отношению к *St. aureus* по сравнению с контрольным образцом.

Научными результатами работы являются разработанные положения по получению белого эмалевого покрытия с улучшенным комплексом свойств по химической стойкости, растекаемости и белизне для чугуна. Получена фритта более энергоэффективным способом, по сравнению с классическим стекловарением, методом индукционного нагрева. Разработан состав и технология получения белой эмали для стальных изделий с антибактериальным действием по отношению к грамположительным (*St. Aureus*) и грамотрицательным (*E. Coli*) бактериям.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варгин. Эмалирование металлических изделий / Под общ. ред. проф. В. В. Варгина. - 2-е изд., перераб. и доп. - Ленинград: Машиностроение. [Ленингр. отд-ние], 1972. – 495 с.
2. Н.И. Минько, Т.А. Матвеева. Стеклоэмали для стальных и чугунных изделий // Стекло и керамика. – 1999. - № 11. – С. 25 – 30.
3. Шульц М.М. Стекло: Структура, свойства, применение // Химия. – 1996. - №1. – С. 49 – 55.
4. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
5. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
6. Рябова А.В., Яценко Е.В., Климов Л.В., и др. Влияние структуры и фазового состава стеклоэмалевых покрытий для защиты стальных изделий от коррозии на их свойства // Известия вузов. Севоро-Кавказский регион. – 2017. - № 1. – С. 93 – 100.
7. E. Scrinzi, S. Ross. The aesthetic and functional properties of enamel coatings on steel // Materials and Design. – 2010. – V.31. – P. 4138 – 4146.
8. S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian, N. Parziani. Abrasion and chemical resistance of composite vitreous enamel coatings with hard particles // J. Surf. Interface Anal. – 2016. – V.48. P. 827–837.
9. Rossil S., Zanella C., Sommerhuber R. Influence of mill additives on vitreous enamel properties // Materials Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 880-887.
10. Варгин В.В. Эмалирование металлических изделий. – Л.: Машиностроение, 1972. – 496 с.
11. Izgagina, D. A.; Uglinskikh, M. Yu; Vlasova, S. G. Composition Development and Property Study of Alkali-Resistant Enamel for The Protection of Chemical Apparatus // Glass and Ceramics. – 2018. – Vol. 75. – P. 234 – 236.

12. Volceanov, E., Fazakas, E., Muntean. Glass-frits properties obtained from Nigeria raw materials // Revista Romana de Materiale / Romanian Journal of Materials. – 2008. - № 38(1). – P. 21 – 28.

13. Waggener. J. Frit making metal oxides and regulatory compliance // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2004. – Vol. 25(5). - P. 141-147.

14. Kassem A. S., Mostafa M. Z., Abadir M. F. Hot water acid-resistant enamels for sheet steel / S. A. El Sherbiny // Materials and Corrosion. – 2010. – Vol. 61. – P. 58 – 63.

15. Рябова А.В., Ткаченко В.Д., Фанда А.Ю. Цветные стеклоэмалевые покрытия для стальных архитектурно-строительных панелей // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2023. - № 1. - С. 80 – 90.

16. ГОСТ 24788-2001 «Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия. – Электронный фонд правовых и нормативно – технических документов, 1997 – 28 с.

17. Варгин В.В. Эмалирование металлических изделий. – Л.: Машиностроение, 1972. – 496 с.

18. Рябова А.Н., А.Ю. Величко, В.В. Хорошавина, Л.В. Климова Особенности кристаллизации белых титансодержащих стеклоэмалей // Национальная ассоциация ученых. – 2015. - №3 (8). – С. 114 – 117.

19. Славов В.И., Задорожная В.Н., Семериков В.И., Костылев С.Н. Рентгенографический контроль в технологии белых титановых эмалей // Стекло и керамика. - 1992. - №8. С. 23 – 24.

20. Климова Л.В. Стеклокристаллические белые эмалевые покрытия для стали. Диссертация на соискание уч. ст. к.т.н., Новочеркасск, 2017. 138 с.

21. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклоэмали. – Наука и техника, 1988. - 111 с.

22. В.И. Славов, В.Н. Задорожная, В.И.Семериков, С.Н.Костылев. Пути повышения качества белых титановых эмалей // Стекло и керамика. - 1992. - № 10. - С. 20.

23. Варгин В.В. Технология эмали и эмалирования металлов – М. Из-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1958. – 398 с.
24. Локшин В.Я. Технология эмалирования металлических изделий. - Из-во промышленности РСФСР, 1951. – 340 с.
25. Тавгень В.В., Родцевич С.П., Минкевич Т.С. Щелочные титаносиликатные стекла для белых стеклэмалей с повышенной коррозионной стойкостью // Стекло и керамика. – 2005. - № 7. – С. 31-33.
26. O'Byrne, L. Cast iron quality for good porcelain enameled parts (Conference Paper) / 66th Porcelain Enamel Institute Technical Forum; United States // Ceramic Engineering and Science Proceedings. - 2004. – Vol. 25, Issue 5, P. 109-111
27. Stefano Rossi, Caterina Zanella, Ryan Sommerhube. Influence of mill additives on vitreous enamel properties // Materials Design. - 2014. – Vol. 55. – 2014. – P. 880-887.
28. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов - М. Стройиздат, 1983. – 432 с.
29. Пути повышения качества белых титановых эмалей / В.И. Славов, В.Н. Задорожная, В.И. Семериков, С.Н. Костылев // Стекло и керамика. – 1992. № 10. - С. 20-25.
30. Я.А. Сатнуновский, Д.А. Колышкин. Способ приготовления шликера кислотоустойчивых эмалей. Авторское свидетельство № 77807.
31. Гуляян, Ю.А., Технология стекла и стеклоизделий, 3-е изд., перераб. и доп. Владимир: Транзит-Икс. – 2015. – 710 с.
32. Матвиенко В.Н., Баринов Ю.Д. О влиянии щелочных оксидов на глушение титановых эмалей // Неорганические стекловидные покрытия и материалы: Рига. – 1969. – С. 309 – 315.
33. Rossil S., Zanella C., Sommerhuber R. Influence of mill additives on vitreous enamel properties // Materials Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 880 – 887.

34. В.В. Тавгень, С.П. Родцевич, Т.С. Минкевич Щелочные титаносиликатные стекла для белых стеклэмалей с повышенной коррозионной стойкостью // *Стекло и керамика*. - 2005. - № 7. – С. 31 – 33.
35. Rossi S., Parziani N., Zanella C. Abrasion resistance of vitreous enamel coatings in function of frit composition and particles presence // *Wear*. – 2015. – Vol. 332–333. – P. 702 – 709.
36. Rossi S., Fedel M., Deflorian F., Parziani N. Abrasion and chemical resistance of composite vitreous enamel coatings with hard particles published // *Special issue article*. – 2015. - №26. – p. 827 – 837.
37. Reis, Signo T., Koenigstein Mike., Fan Liang. The Effects of Silica on the Properties of Vitreous Enamels // *Materials*. – 2019. - Vol. 12., № 248. – P. 1 – 9.
38. Славов В.И., Задорожная В.Н., Семериков В.И., Костылев С.Н. Пути повышения качества белых титановых эмалей // *Стекло и керамика*. - 1992. - №10. – С. 20.
39. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклэмали. – Наука и техника, 1988. - 111 с.
40. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1990. - 576 с.
41. Wu, Mingyu; Chen, Minghui; Zhu, Shenglong; с соавторами. Protection mechanism of enamel-alumina composite coatings on a Cr-rich nickel-based superalloy against high-temperature oxidation // *Surface & Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 285. – P. 57-67.
42. Min'ko, N.I.; Lazareva, E.A. Protection of Nichrome-Alloy Articles from High-Temperature Corrosion (Review) // *Glass and Ceramics*. – 2018. – Vol. 75. - Issue 1. – P. 34 – 42.
43. Guo Sean; Chen Minghui; Liao Yimin; с соавторами. Protection Mechanism Study of Enamel-Based Composite Coatings Under the Simulated

Combusting Gas Shock // Acta Metallurgica Sinica. – 2018. – Vol. 54. – Issue 12. - P. 1825 – 1832.

44. Podjuklova, Jitka; Bartek, Vratislav; Lanik, Tomas; с соавторами. Properties of Glass-Ceramic Enamel Coats and their Used in Biological Environment // КНИГА. – P. 974-979.

45. Podjuklova, Jitka; Bartek, Vratislav; Lanik, Tomas; и др. Properties of Glass-Ceramic Enamel Coats and their Used in Biological Environment // 21st International Conference on Metallurgy and Materials: Brno, CZECH REPUBLIC. – 2012. – P. 23-25,

46. Bharati, Sanghamitra; Soundrapandian, Chidambaram; Basu, Debabrata. Studies on a novel bioactive glass and composite coating with hydroxyapatite on titanium-based alloys: Effect of gamma-sterilization on coating // JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY. – 2009. - Vol. 29. - Issue 12. - P. 2527-2535.

47. Sanyal, Sucharita; Shukla, Mayur; Dandapat, Nandadulal; с соавторами In vitro evaluation of bioactive glass ceramic coating for application on Ti6Al4V based biomedical implants // JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. - 2018. – Vol. 500. – P. 22-29.

48. Rodtsevich, SP, Eliseev, SY, Tavgen, VV. Low-melting chemically resistant enamel for steel kitchenware // Glass Ceram. – 2003. – Vol. 60(1–2). – P. 23– 25.

49. Yatsenko, EA. Specific features of the resource-saving technology of functional single-layer composite enamel coatings for steel // Glass Phys Chem. – 2011. – Vol.37(1). – P. 41 – 50.

50. Votava, M.L. Acid-Resistant Satin Finishes // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2003. – Vol. 24. – Issue 5. – P. 77 – 78.

51. Rossi, S., Scrinzi, E. Evaluation of the abrasion resistance of enamel coatings // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2013. – Vol. 68. – P. 74 – 80.

52. Partridge, G. Improved Enamels for Chemical Plant // GEC journal of science & technology. – 1981. – Vol. 47(2). - P. 87 – 94.
53. Kozlova, AP, Guba, NI, Drobot, IA. Comparative testing of one-coat enamels for pipes. Glass Ceram. – 2001. – Vol. 58(1–2): P. 72– 74.
54. Jafari, M. Email Author, Sarraf, J. Effect of nano-silica on acid resistance properties of enamel and its connection to energy saving // Ceramic Transactions. – 2010. – Vol. 214. - P. 69 – 76.
55. Yan, D.; Reis, S.T.; Tao, X.; Chen, G.; Brow, R.K.; Koenigstein, M.L. Effect of chemically reactive enamel coating on bonding strength at steel/mortar interface // Construction and Building Materials. – 2012. – Vol. 28. - Issue 1. – P. 512 – 518.
56. Ivanov, I.V., Barinov, Yu.D., Ivanova, L.N. Effect of Oxides of Mg, Ca, and Sr on the Properties of Fluorine-Free Priming Enamels // Glass and Ceramics. – 1984. - № 41 (9-10). - P. 446 – 447.
57. Bachar, A., Mabrouk, A., De Sousa Meneses, D., (...), Sadallah, Y., Echegut, P. Study of the firing type on the microstructure and color aspect of ceramic enamels // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 735. – P. 2479 – 2485.
58. Gnesin, G.G. Glass, Glaze, and Enamel Over the Millennia. II. Glazes and Enamels // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – Vol. 54(11-12). - P. 750 – 756.
59. Ennas G., Musinu A., Piccaluga G., Montenero A., Gnappi G. Structure and chemical durability of zinc-containing glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – Vol. 125. – P. 181 – 185.
60. Smedskjaer MM., Youngman RE., Mauro JC. Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: Comparison with alkaline earth oxides // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – Vol. 381. – P. 58 – 64.

61. Dumas T., Petiau J. EXAFS study of titanium and zinc environments during nucleation in a cordierite glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1986. – Vol. 81. – P. 201 – 220.

62. Hurt J. C., Phillips C. J. Structural Role of Zinc Oxide in Glasses in the System  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$  // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1970. – Vol. 53(5). - P. 269–273.

63. White W.B., Roy R. New High-Pressure Polymorph of ZincOxide // *Science*. – 1962. – P. 993.

64. Smedskjaer Morten M.; Youngman Randall E.; Mauro John C. Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: Comparison with alkaline earth oxides // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2013. – Vol. 381. – P. 58 – 64.

65. Патент ВУ № 17999. Бессвинцовое сортовое стекло. Бобкова, Н.М., Трусова, Е.Е., Захаревич, Г.Б., Шишканова, Л.Г. Дата публикации патента: 28.02.2014 г.

66. Шишканова, Л. Г. Влияние оксидов бария и цинка на структуру, физико-химические и технологические свойства бесщелочных боросиликатных стекол / Л. Г. Шишканова // *Химия и химическая технология: Межведомственный сборник*. – Минск: Университетское, 1988. – Вып. 2. – С. 147 – 152.

67. Kazmina O., Borovoy V., Semenova V. Write vireous enamel for ferrous metals with preliminary thermal activation of frit. «Ceramic International». – 2021. – Т 47. – Vol. 20. – P. 28471 – 28478.

68. Georges C., Laurent C., Laurence Gal., Patrick J. Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses // *Comptes Rendus Chimie*. – 2002. – Vol. 5. – P. 831 – 843.

69. Fang X.S., Bando Y., Golberg D. Recent progress in one dimensional ZnS nanostructures: Syntheses and novel properties // *Journal of Materials Science Technology*. – 2008. - Vol. 24. – P. 512 – 519.

70. He Y.N., Shang S.G., Cui W.Y., Li X., Zhu C.C., Hou X. Investigation of luminescence properties of ZnO nanowires at room temperature // *Microelectronics Journal*. – 2009. – Vol. 40. P. 517 – 519.

71. Chen Y.W., Qiao Q., Liu Y.C., Yang G.L. Size-controlled synthesis and optical properties of small-sized ZnO nanorods // *Journal of Physical Chemistry*. - 2009. – Vol.113. P. 7497 – 7502.

72. Yemmireddy V.K., Hung Y.C. Using photocatalyst metal oxides as antimicrobial surface coatings to ensure food safety — opportunities and challenges // *Compr Rev Food Sci Food Saf*. – 2017. – Vol. 16. – P. 617–631.

73. Russo F., Furlan B., Calovi M., Massidda O., Rossi S. Silver-based vitreous enamel coatings: Assessment of their antimicrobial activity towards *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* before and after surface degradation // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 445. – P. 1 – 10.

74. Huang L., Li D. – Q., Lin Y. – J., Wei M., Evans D. G., Duan X. Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2005. – Vol. 99. – P. 986 – 993.

75. Siddiqi K.S., Rahman A., Tajuddin H.A. Properties of zinc oxide nanoparticles and their activity against microbes // *Nanoscale Res Lett*. – 2018. – Vol. 13. – P. 1 – 13.

76. Iqbal T., Khan M. A., Mahmood H. Facile synthesis of ZnO nanosheets: structural, antibacterial and photocatalytic studies // *Materials Letters*. – 2018 – Vol. 224. – P. 59–63.

77. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices // *Mater Sci Eng B: Solid-State Mater Adv Technol*. – 2001. – Vol. 80. – P. 383–387.

78. Borysiewicz M.A. ZnO as a functional material, a review // *Crystals*. – 2019. – Vol. 10. – P. 1 – 29

79. Diguna L. J., Fitriani A. D., Liasari B. R et al. Optical and photodetection properties of ZnO nanoparticles recovered from Zn dross // *Crystals (Basel)*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1–8.
80. Wahab R, Siddiqui MA, Saquib Q et al. ZnO nanoparticles induced oxidative stress and apoptosis in HepG2 and MCF-7 cancer cells and their antibacterial activity // *Colloids Surf.* – 2014. – Vol. 117. – P. 267–276.
81. Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A et al. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism // *Nano-Micro Letters*. – 2015. – Vol. 7. – P. 219–242.
82. Huang Z, Zheng X, Yan D et al. Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria. *Langmuir*. – 2008. – Vop. 24. – P. 4140–4144.
83. Ma H, Williams PL, Diamond SA. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - a review // *Environ Pollut.* – 2013. – Vop. 172. – P. 76–85.
84. Bellanger X, Billard P, Schneider R et al. Stability and toxicity of ZnO quantum dots: Interplay between nanoparticles and bacteria // *J Hazard Mater* 283. – 2015. – P.110–116.
85. Dulta K, Koşarsoy Ağçeli G, Thakur A et al. Development of alginate-chitosan based coating enriched with ZnO nanoparticles for increasing the shelf life of orange fruits (*Citrus sinensis* L.) // *Jornal of Polymers and the Environment*. – 2022. – Vol. 30. – P. 3293-3306.
86. Liang Yu., Li W., Wang X., et al. TiO<sub>2</sub>–ZnO/Au ternary heterojunction nanocomposite: excellent antibacterial property and visible-light photocatalytic hydrogen production efficiency // *Ceram International*. – 2022. – Vol. 48. – P. 2826–2832.
87. Kezhen Qi, Cheng B., Jiguo Yu, Wingken Ho. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO // *J Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 727. – P. 792–820.
88. Kim I, Viswanathan K, Kasi G et al. ZnO nanostructures in active antibacterial food packaging: preparation methods, antimicrobial mechanisms,

safety issues, future prospects, and challenges // *Food Rev Intl.* – 2020. - Vol. 38. – P. 537 – 565

89. Chong WJ, Shen S, Li Y et al. Additive manufacturing of antibacterial PLA-ZnO nanocomposites: benefits, limitations and open challenges. *J Mater Sci Technol.* – 2022. – Vol. 111. – P. 120–151

90. Amrillah T., Hermawan A., Yin S., Juang J-Y. Formation and physical properties of the self-assembled BFO–CFO vertically aligned nanocomposite on a CFO-buffered two-dimensional flexible mica substrate // *Royal society of chemistry.* – 2021. – Vol. 11. – P. 15539–15545

91. Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A et al. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism // *Nano-Micro Letters.* – 2015. – Vol. 7. – P. 219–242.

92. Huang Z, Zheng X, Yan D et al. Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24. – P. 4140–4144.

93. Ma H, Williams PL, Diamond S.A. Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - a review // *Environ Pollut.* – 2013. – Vol. 172. – P. 76–85.

94. Bellanger X, Billard P, Schneider R et al. Stability and toxicity of ZnO quantum dots: Interplay between nanoparticles and bacteria // *Jornal Hazard Mater.* – 2015. – Vol. 283. – P. 110–116.

95. Yang Li, Wen Zhang, JunfebgNiu, Chen Y. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles // *ACS Nano.* –2012. – Vol. 6. – P. 5164–5173.

96. Karunakaran C, Rajeswari V, Gomathisankar P (2011) Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of solgel synthesized ZnO and Ag-ZnO // *Mater Sci Semicond Process.* – 2011. – Vol. 14. – P. 133–138.

97. Hirota K, Sugimoto M, Kato M et al. Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions // *Ceramic International.* - 2010. – Vol. 36. – P. 497–506.

98. Wu J.M, Kao W.T. (2015) Heterojunction nanowires of  $\text{Ag}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ -ZnO photocatalytic and antibacterial activities under visible-light and dark conditions // *J Phys Chem C*. – 2015. – Vol. 119. – P. 1433–1441.
99. Li Y, Zhang W, Niu J, Chen Y (2012) Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – P. 5164–5173.
100. Karunakaran C, Rajeswari V, Gomathisankar P. Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of solgel synthesized ZnO and Ag-ZnO // *Mater Sci. Semicond Process*. – 2011. – Vol.14. – P. 133–138.
101. Hu H., Zhang W., Qiao Y., Jiang X., Liu X., Ding C. Antibacterial activity and increased bone marrow stem cell functions of Zn-incorporated  $\text{TiO}_2$  coatings on titanium // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – V. 8. – P. 904 – 915.
102. Shenglong Yu, Fuhui Zhu, Wang. Exploring the hindering mechanism of element Ti on the adherence of CoO-bearing one-coat enamel // *Applied Ceramic Technology*. – 2019. – Vol. 16. – Issue 1. – P. 185-194.
103. Michael Zier, Peter Stenzel, Leander Kotzur, Detlef Stolten. A review of decarbonization options for the glass industry // *Energy Conversion and Management*. – 2021. – Vol. 10. – P. 1 – 33.
104. Shustrov N. N., Puzach V. G., Bezenkov S. A. Experience of Using Chromium Oxide Materials in Electric Glass-Melting Furnaces // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. - V 59. – P. 441 – 444.
105. Conradt R. Prospects and physical limits of processes and technologies in glass melting // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2019. – Vol. 7. – P. 377 – 396.
106. Hibscher C. W. A designer's insight into all-electric melting // *Ceramic engineering and science proceedings* // *American Ceramic Society*. – 2005. – T. 26. – P. 131 – 143.

107. С.В. Игнатов. Варка фритт в электрических печах // ОАО «Институт стекла». 2011. URL: [https://glassinfo.ru/articles/2011\\_02\\_varka\\_fritt\\_v\\_elektro\\_pechah.pdf](https://glassinfo.ru/articles/2011_02_varka_fritt_v_elektro_pechah.pdf) (дата обращения: 10.04.2023).

108. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 5-2022 «Производство стекла». Приказ Росстандарта №3159 от 13 декабря 2022 г.

109. Yang P, Yueming H, Zhenyu Lei, Hao W, Jinlong Liu, Yun Mou, Mingxiang C. Rapid and efficient preparation of phosphor-in-glass converter by induction heating for high-power white LEDs/LDs // *Materialstoday communications*. - 2021. – Vol.29. – P.102839 – 102846.

110. Патент РФ № 2157795, 20.10.2000. Способ получения силикатного расплава и устройство для его осуществления // Патент России. 14.04.1999. / Гурьев В.В., Денисов Г.А., Костиков В.И., Лесков С.П., Тихонов Р.Д.

111. Yaochun Yao, Watanabe T., Yano T., Iseda T., Sakamoto Os., Iwamoto M., Inoue S. An innovative energy-saving in-flight melting technology and its application to glass production // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 9. – P. 1 – 8.

112. Julián Jiménez Reinoso, Beatriz García-Baños, José Manuel Catalá-Civera, Ángel M. López-Buendía, Luis Guaita, Jose F. Fernández. Feasible glass-melting process assisted by microwaves // *Applied Glass Science*. – 2019. – Vol. 10. – P. 208-219.

113. Rao K. J., Vaidhyanathan B., Ganguli M., and Ramakrishnan P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves // *Chemistry of Materials*. – 1999. – Vol. 11. – Issue 4. – P. 882 – 895.

114. Acevedo L., Usón S., Uche J. Numerical study of cullet glass subjected to microwave heating and SiC susceptor effects. Part I: Combined electric and thermal model // *Energy Conversion Management*. – 2015. – Vol. 97. - P. 439–457.

115. Kouchakzadeh A, Shafeei S, Modeling of microwave-convective

drying of pistachios // *Energy Conversion Management*. – 2010. – Vol. 51. – Issue 10. – P. 2012-2015.

116. Mandal As. K., Sen R. An overview on microwave processing of material: a special emphasis on glass melting // *Materials and Manufacturing Processes*. – 2017. – Vol. 32. – P. 1 – 20.

117. Патент РФ № 2426701, 20.08.2011. Оптическое фосфатное стекло // Патент России. 13.02.2010. / Саркисов П. Д., Сигаев В. Н., Голубев Н. В., Савинков В. И.

118. Патент РФ № 2282806, 27.08.2006. Индукционная плавильная тигельная печь. Патент России. 12.05.2005. / Авдюхин С. П., Красный Б. Л.

119. Патент РФ № 2157795, 20.10.2000. Способ получения силикатного расплава и устройство для его осуществления. Патент России. 14.04.1999. / Тихонов Р. Д., Денисов Г. А., Гуреев В. В., Костиков В. И., Лесков С. П.

120. Peng Y., Huang Yu., Lei Z., Wang Hao., Lui J., Mou Yun. Rapid and efficient preparation of phosphor-in-glass converter by induction heating for high-power white LEDs/LDs // *Materialstoday Communication*. – 2021. – Vol. 29. – P. 28 – 39.

121. Arellano I., Plascencia G., Carrillo E. Design of an induction glass melting furnace by means of mathematical modelling using the finite element method // *Materials science*. – 2007. – Vol. 553. - P. 124 – 129.

122. Schiff V. K. Mathematical modelling of the complex heat exchange of a glass melt in a cylindrical induction furnace // *Journal of Optical Technology*. – 2000. – V. 67. – Issue 9. – P. 787 – 791.

123. Ducharme R., Scarfe F., Kapadia P., Dowden J. The induction melting of glass // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1991. – Vol. 24. – p. 658 – 663.

124. HLQ Induction Equipment Co., Ltd [Электронный ресурс] / *Metallurgical and materials transactions* – 2023. – Режим доступа: <https://ru.dw-inductionheater.com/product/induction-melting-glass>.

125. Rossi S., Calovi M., Velez D., Rodriguez I., del Rincon M., Munoz J.M., Grande H.J. Microstructural analysis and surface modification of a vitreous enamel modified with corundum particles // *Advanced Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 21. – No. 8 – P. 1 – 10.
126. Song D., Tang R., Yang F., Qiao Y., Sun J., Jiang J., Ma A. Development of high-performance enamel coating on grey iron by low-temperature sintering // *Materials*. – 2018. – Vol. 11. – P. 2183.
127. Ryabova A.V., Fanda A.Yu., Yatsenko E.A., Lee M. Development of compositions of new enamel coatings with various operational and decorative properties to protect steel architectural and construction panels // *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1037. – P. 684 – 692.
128. Rossi S., Russo F., Calovi M. Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2021. – T. 18. – P. 39 – 52.
129. Goleus V.I., Nahorna T.I., Kyslychna R.I., Naumenko S.Yu. Protective and decorative properties of titanium glass enamels // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2020. – Vol. 6. – P. 33 – 37.
130. Scrinzi E., Rossi S. The aesthetic and functional properties of enamel coatings on steel // *Materials and Design*. – 2010. – Vol. 31. – P. 4138 – 4146.
131. Rossi S., Russo F., Calovi M. The influence of the size of corundum particles on the properties of chemically resistant porcelain enamels // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – P. 11618 – 11627.
132. Ryabova A.V., Klimova L.V., Golovko D.A. Investigation of the influence of technological regimes of high-temperature firing on the structure and properties of silicate-enamel coatings for carbon steels // *Solid State Phenomena*. – 2021. – T. 316. – P. 752–757.
133. Savvova O.V., Bragina L.L. Antibacterial composite glass coating for protection of special-purpose steel panels // *Glass and Ceramics*. – 2010. – Vol. 67. – No. 3 – 4. – P. 123 – 125.

134. Jiang W., Wang Y., Gu L. Study of the antibacterial function of enamel surface with Ag element diffusion // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – No. 2. – P. 262 – 265.
135. Russo F., Furlan B., Calovi M., Massidda O., Rossi S. Silver-based vitreous enamel coatings: Assessment of their antimicrobial activity towards *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* before and after surface degradation // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Т. 445. – P. 128702.
136. Hochmannova L., Vytrasova J. Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on photocatalytic and antimicrobial silicate coatings // *Chemické Listy*. – 2010. – Т. 104. - Vol. 10. – P. 940 – 944.
137. Яценко Е.А., Рябова А.В., Храменоква А.В. и др. Силикатные и электролитические полимер-оксидные покрытия медицинского назначения // *Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2021.– No. 2. – С. 92 – 101.
138. ГОСТ 24405-1980 «Эмали силикатные (фритты). Технические условия» ГОСТ 52569-2006 «Фритты. Технические условия». – Электронный фонд правовых и нормативно – технических документов, 2007 – 29 с.
139. ГОСТ 34233.1-2017 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность». – Электронный фонд правовых и нормативно – технических документов, 2019 – 27 с.