

В. Ю. Боровой, аспирант
О. В. Казьмина, д-р техн. наук, проф.
(ТПУ, г. Томск)

ТИТАНОВАЯ БОРОСИЛИКАТНАЯ ЭМАЛЬ С ЗАДАНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Силикатная эмаль – стекловидное неорганическое покрытие, которое наносится при термической обработке на металлические изделия с целью придания им необходимых эксплуатационных свойств. Так, химическая устойчивость силикатной эмали позволяет защитить металлические изделия при работе в агрессивной среде, и повысить срок службы [1, 2]. Новые составы расширяют ассортимент доступных композиций силикатной эмали и области ее применения [3, 4]. При нанесении химически стойкой эмали, которая, как правило, содержит достаточно высокое количество тугоплавких компонентов, имеются определенные сложности связанные с низкой растекаемостью такой эмали и ограничением температуры из-за свойств защищаемого металла [5]. Поэтому вопрос разработки эмали, сочетающий химическую стойкость и высокую растекаемость является актуальным.

Цель данной работы заключается в разработке титановой боросиликатной эмали для черных металлов с заданными характеристиками – растекаемость 60 ± 10 мм, коэффициент диффузного отражения не менее 80 %, коэффициент термического расширения $110 \pm 10 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$, химическая стойкость покрытия не менее класса А+.

Химическую стойкость эмалевого покрытия определяли по ISO 28706-1:2008(E) «Стекловидные и фарфоровые эмали. Определение стойкости к химической коррозии». Готовили 10 % раствор лимонной кислоты. Определение растекаемости эмали проводили согласно требованиям международного стандарта ISO 4534-80 «Vitreous' enamels. Determination of viscosity characteristics. Testing for spreading». Растекаемость вычисляли по длине растекания эмали с помощью поворотной рамки. В качестве исходной фритты исследовали состав, который по содержанию оксидов соответствует марке титановой эмали для белого покрытия наружной поверхности (табл. 1) системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (состав 1). Корректировку состава проводили путем изменения соотношения оксидов кремния и бора (составы 2, 3, 4), которые оказывают значительное влияние на данные показатели. Порошок сваренной фритты наносили на металлическую подложку при температуре $870 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 5 ± 3 минуты.

Таблица 1 – Химический состав исследованных фритт

№	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F*
1	39	19	2	17	3	2	14	4	3.5
2	42	16	2	17	3	2	14	4	3.5
3	43	15	2	17	3	2	14	4	3.5
4	44	16	2	17	3	2	14	4	3.5
5	45	13	2	17	3	2	14	4	3.5

* – сверх 100 %

Результаты показали, что с увеличением количества кремнезема до 42 % химическая стойкость покрытия увеличивается до класса А+, с количеством SiO₂ 43 – 45 % увеличивается до класса АА (рис. 1). Фритта всех составов имеет растекаемость менее 50 мм и относительно низкую белизну (менее 80 %). Значение растекаемости сначала увеличивается с ростом соотношения SiO₂/B₂O₃, а затем уменьшаться (рис. 2). С учетом полученных данных выбран состав с максимальной растекаемостью, содержащий 43 % SiO₂ и разным количестве оксидов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к оксиду бора.

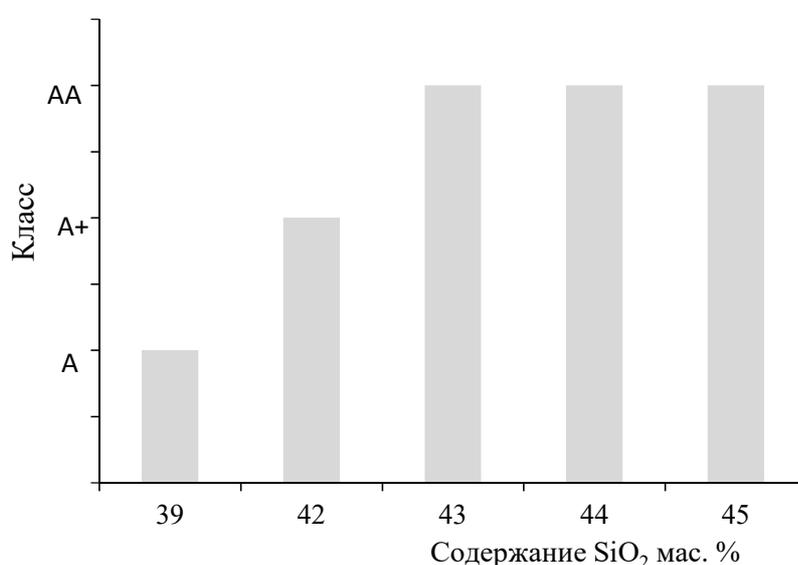


Рисунок 1 – Класс химической стойкости титаносодержащей эмали в зависимости от содержания SiO₂

В качестве дополнительного компонента введен оксид цинка, который увеличивает химическую стойкость эмали наиболее сильнее из всех щелочноземельных оксидов, а также увеличивает растекаемость и способствует глушению стекла [4].

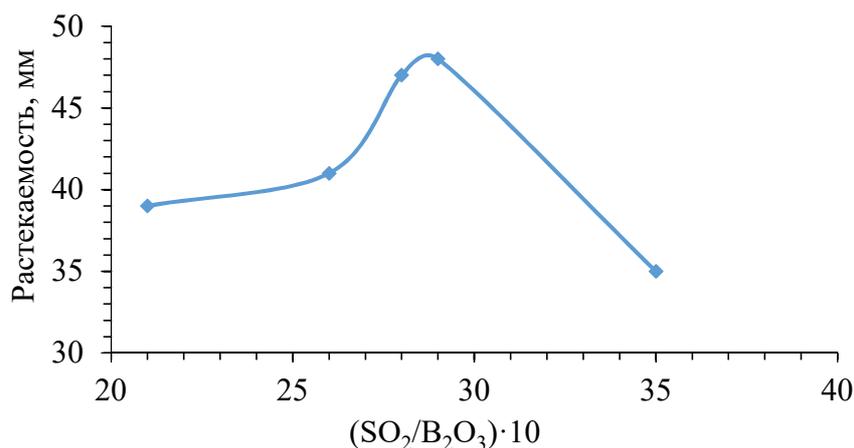


Рисунок 2 – Зависимость растекаемости титаносодержащей эмали от соотношения SiO_2/B_2O_3

Опробованы варианты введения оксида цинка в различном количестве взамен оксида титана и оксида бора (табл. 2). При этом содержание оксида калия увеличили до 6 % за счет оксида натрия, оставив сумму щелочных оксидов постоянной (18 %). Фтор также вводился сверх 100 % в количестве 3,5 %.

Таблица 2 – Химический состав фритты с оксидом цинка

№ фритты	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	ZnO
1	43	15	2	17	3	2	12	6	0
2	43	14	2	16	2	2	12	6	3
3	43	13	2	16	2	2	12	6	4
4	43	12	2	16	2	2	12	6	5

Установлено, что введение оксида цинка увеличивает растекаемость эмали с 47 мм до 56 мм (5 % ZnO), но снижает химическую стойкость покрытия до класса А. Состав 3 имеет достаточную растекаемость 52 мм, химическую стойкость А+, но не соответствует по белизне, коэффициент диффузного отражения 78 %.

С целью увеличения белизны покрытия опробован вариант предварительной термообработки фритты (термоактивация). Для этого фритту выдерживали при 500 °С 30 минут, с последующим измельчением и нанесением на подложку. Эмалирование проводилось при температуре 880 °С с выдержкой 2–3 минуты. Зафиксировано положительное влияние термоактивации фритты на коэффициент диффузного отражения значение которого увеличилось до 83 %, что обусловлено кристаллизацией TiO_2 в форме анатаза.

С использованием дифференциально-термического анализа установлено отличие в поведении двух видов фритты при нагревании. Полное оплавление эмали с предварительной термоактивацией смещается в область более низких температур (525,5 °С) по сравнению с эмалью без термоактивации (795,6 °С) (рис. 3). Отличаются также температуры экзоэффектов, которые соответствуют кристаллизации. На термограмме фритты с термоактивацией экзоэффект наблюдается при 581,2 °С, без – при 614,3 °С (рис. 4).

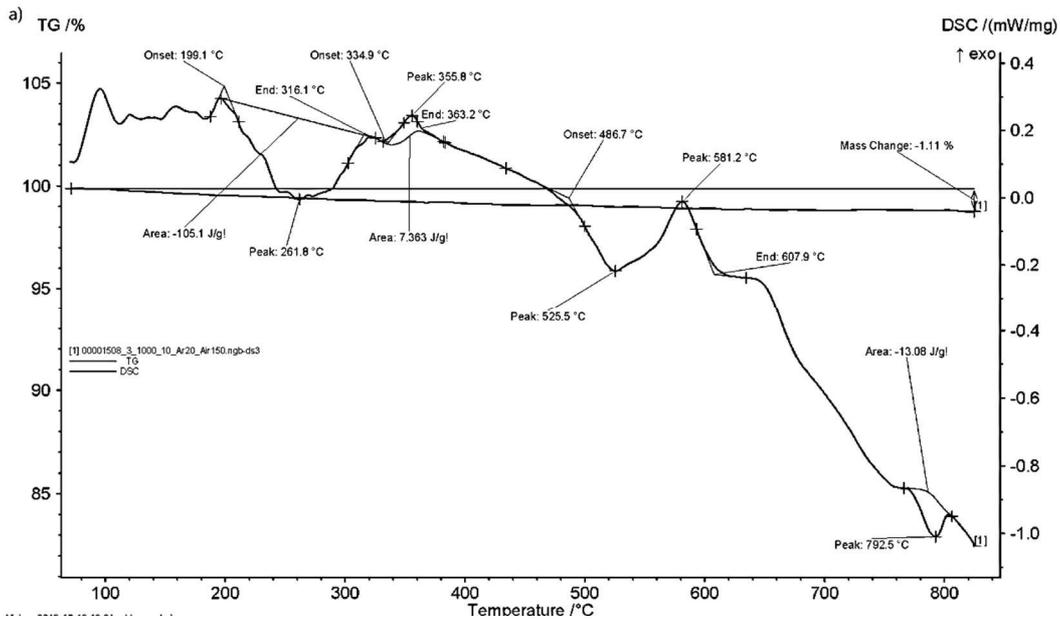


Рисунок 3 – Термограммы фритты с предварительной термоактивацией

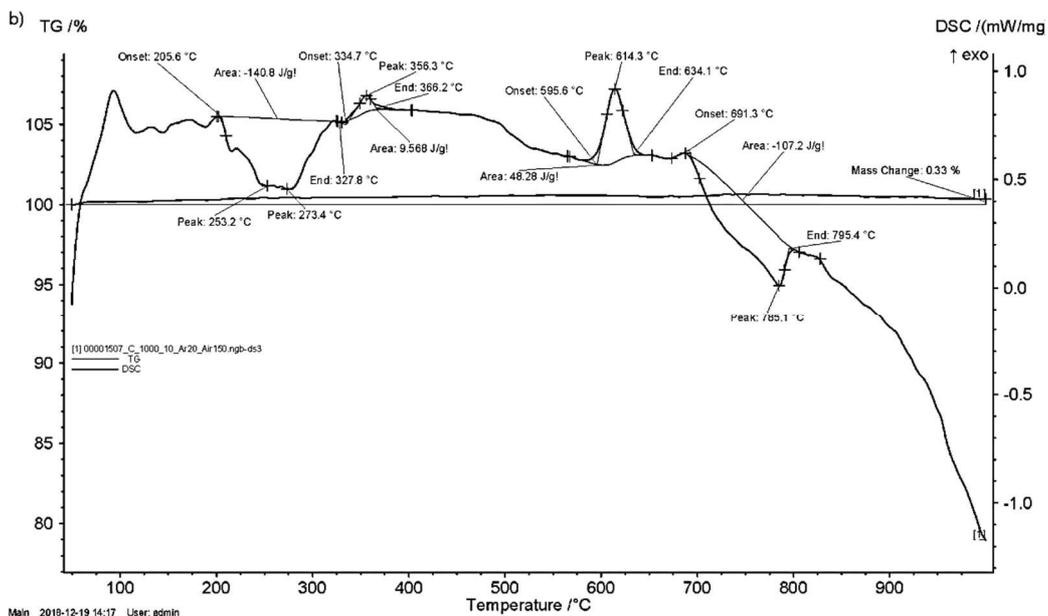


Рисунок 4 – Термограммы фритты без термоактивации

Таким образом, процессы кристаллизации начинаются при более низкой температуре в случае применения термоактивации. Более ранняя кристаллизация способствует образованию большего количества кристаллов малого размера. По дилатометрической кривой установлен коэффициент термического расширения эмали, полученной с использованием предварительной термоактивации фритты.

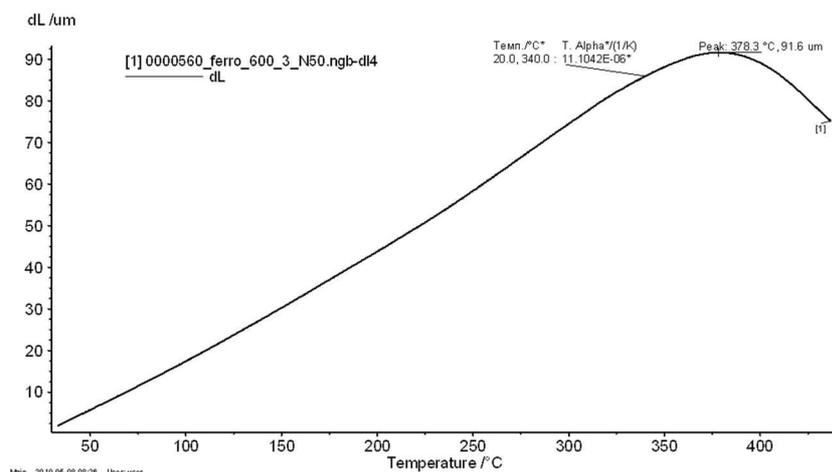


Рисунок 5 – Дилатометрическая кривая эмали с термоактивацией фритты

Таким образом, разработанный состав фритты для получения эмалевого покрытия включающий оксиды, в мас. %: SiO₂ – 43; B₂O₃ – 12; P₂O₅ – 4; TiO₂ – 15; Al₂O₃ – 2; MgO – 2; Na₂O – 12; K₂O – 6; ZnO – 4, F – 4 сверх 100 %, обеспечивает получение эмали с заданными свойствами: класс химической стойкости А+, коэффициент термического расширения $110 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент диффузного отражения – 83 %, растекаемость фритты – 53 мм.

Литература

1. Петцольд, А. Эмаль и эмалирование. Справ.изд. / А. Петцольд, Г. Пешманн. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.
2. Стеклоэмалевое однослойное покрытие для антикоррозионной защиты стальных изделий / А.В. Рябов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2019. – № 1. – С. 97 – 100.
3. Родцевич, С. П. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титансодержащих стекол / С. П. Родцевич, В. В. Тавгень, Т. С. Минкевич // Стекло и керамика. – 2007. – № 7. – С. 25 – 27.
4. Яценко, Е. А. Особенности ресурсосберегающей технологии функциональных однослойных композиционных эмалевых покрытий для стали / Е. А. Яценко // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 1. – С. 54 – 69.