

УДК 666.21

ВПЛИВ СТРУКТУРИ АЛЮМОБОРОСИЛКАТНИХ СКЛОЕМАЛЕЙ НА ЇХНЮ ХІМІЧНУ ТА ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ

О. Шалигіна, Г. Миронова, Г. Воронов

*Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”,
вул. Фрунзе, 21, 61003 Харків, Україна,
e-mail: galina_mironova@ukr.net*

Проаналізовано вплив структури алюмоборосилікатних стекол на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості склоемалевих покриттів на їхній основі. Визначено зв'язок координаційного стану алюмінію та бору зі ступенем зв'язності структури скла. Розроблено серію складів склоемалей, які відповідають комплексу вимог до склоемалевих покриттів, що захищають нагрівальну апаратуру.

Ключові слова: склоемаль, структура, координаційний стан, склоутворювач, хімічна та термічна стійкість.

Склоемалі – легкоплавке скло, зазвичай, непрозоре – заглушене, часто забарвлене, що у вигляді тонкого шару наплавляють на металевий виріб. Призначення емалі – захист металу від корозії в різних агресивних середовищах та утворення окалини в разі нагрівання. Різноманітність галузей використання таких покриттів зумовлена унікальним поєднанням широкого спектра експлуатаційних і декоративних властивостей, таких як хімічна і термічна стійкість, водостійкість, зносостійкість, механічна міцність, гігієнічність, а також здатність до забарвлення із практично незмінним збереженням кольорових характеристик. Сьогодні галузі застосування склоемалевих покриттів такі: сталевий господарський посуд, побутова техніка – газові та електроплити, водонагрівачі, мікрохвильові печі, пральні і посудомийні машини, хімічна апаратура та труби, архітектурно-будівельні елементи, а також ювелірні вироби [1].

Експлуатаційні й декоративні властивості захисних покриттів визначені умовами служби обладнання. Хімічна і термічна стійкість – необхідні властивості для таких видів емальованої продукції, як водонагрівальна та хімічна апаратура. Саме ці види обладнання безпосередньо контактують з різними агресивними середовищами та працюють у режимах різких температурних перепадів. Використання захисних склоемалевих покриттів у виробництві нагрівальної апаратури, зокрема, сталевих баків водонагрівачів, зумовлене комплексом їхніх переваг порівняно з іншими покриттями, а також з іржостійкою сталлю. Це, насамперед, висока корозійна, термічна стійкість і водостійкість за різних режимів експлуатації обладнання у поєднанні з екологічністю та нешкідливістю для організму людини. Склоемалеве покриття наносять лише на внутрішню поверхню сталевого внутрішнього бака, що безпосередньо контактує з водою та водяною парою за постійної зміни температури від ~10 до 95 °С та підвищеного тиску (до 6 атмосфер згідно з СНіП 2.04.02-84 п. 2.26). Для забезпечення довготривалої і надійної роботи обладнання захисні склоемалеві покриття для побутової нагрівальної апаратури мають відповідати комплексу вимог, регламентованому європейським стандартом DIN 4753/3 та міжнародним ISO 2723 [2] (табл. 1).

Таблиця 1

Вимоги до властивостей захисних склоемалевих покриттів для водонагрівальної апаратури

Властивість покриття	Показники властивостей
Міцність на удар	(10 Н) – ISO 2723
Товщина покриття	0,15–0,5 мм
Хімічна стійкість:	
- кислотостійкість	Витримка в 10 % лимонній кислоті протягом 1 год – клас AA
- водостійкість	Кип'ятіння (504 год) – втрати маси max 3,5 г/м ² – DIN 4753/3
Термостійкість	П'ять циклів нагрівання до 200°C з охолодженням у холодній воді – ISO 2747, 2723
Фізіологічний контроль	Водна витяжка з емалі не повинна містити свинцю і кадмію

Розробка складів склоемалевих покриттів для водонагрівальної та хімічної апаратури зумовлює потребу вивчення залежності їхніх визначальних властивостей – хімічної та термічної стійкості – від структури склоемалі.

Склади склоемалевих покриттів, зазвичай, багатокomпонентні, проте основою більшості склоемалей є лугоалюмоборосилікатні стекла (рис. 1).

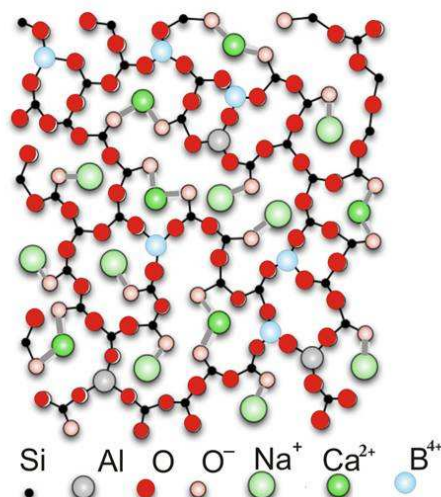


Рис. 1. Структура лугоалюмоборосилікатного скла

Забезпечення необхідних показників хімічної і термічної стійкості досягають регулюванням вмісту компонентів склоемалей, що утворюють структуру скла та відповідають за її зв'язність. Основними склаутворювальними елементами структури силікатних стекел та склоемалей є тетраедри $[\text{SiO}_4]^{4-}$ та $[\text{BO}_4]^{5-}$, які здатні утворювати безперервну в одному, двох чи трьох напрямках просторову структуру. Взаємозв'язок між структурою і властивостями визначений ступенем структурування скляного каркаса і міцністю внутрішніх зв'язків, тобто співвідношенням сіткоутворювальних і модифікувальних сітку оксидів. У разі введення модифікаторів – оксидів лужних і лужноземельних металів – відбувається розрив місткових зв'язків і, відповідно, зменшення міцності структури [3].

У ході розробки складів склоемалевих покриттів з визначеними властивостями, а саме: хімічна стійкість, термостійкість, міцність зчеплення склоемалевого покриття зі сталеву основою, необхідно забезпечити максимальний ступінь зв'язності структури за порівняно низької температури плавлення $\sim 850^\circ\text{C}$ (кварцове скло $> 1700^\circ\text{C}$). Модифікатори в складі склоемалевого покриття регулюють плавкісні характеристики і реакційну здатність склорозплаву, а також відповідають за зчеплення захисного покриття зі сталеву основою. Основою хімічно і термічно стійких емалей є алюмоборосилікатні стекла за вмісту B_2O_3 до 17 %, до складу яких входять також лужні та лужноземельні оксиди [4]. Елементом, що зміцнює структуру, є алюміній за умови його перебування в четвертій координації за киснем. Тетраедри $[\text{AlO}_4]$, що відіграють роль склоутворювача, зв'язують катіони лужних і лужноземельних металів і так знижують кількість розривів сітки. Умовами існування алюмінію в тетраедричному оточенні є співвідношення між концентрацією модифікаторів (лужних і лужноземельних оксидів) та оксиду алюмінію (рис. 1), а саме – за співвідношення $[\text{Me}_2\text{O}+\text{MeO}]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = \psi_{\text{Al}} \geq 1$ Al відіграє роль склоутворювача. У безлужних та малолужних стеклах Al є в шестерній координації та відіграє роль модифікатора. Здатність алюмінію до зміни координації в склі пов'язана з природою одно- і двовалентних активних компонентів (катіони – K, Na, Ba тощо), які є постачальниками кисню в структуру скла [3].

Ізоморфне заміщення йонів кремнію на йони алюмінію відбувається за наявності катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Тому на стадії проектування складів склоемалей розраховували такі структурні показники: f_{Si} , Ψ_{B} , Ψ_{Al} , які характеризують ступінь зв'язності силіційоксигенного каркаса, координаційний стан бору та алюмінію (табл. 2).

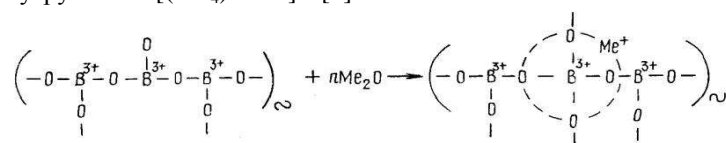
Таблиця 2

Структурні показники експериментальних склоемалей

Показник	Б1	Б2	Б3 _{мод.скло}	Б3	Б4	Б5	Б6
f_{Si}	0,36	0,37	0,39	0,37	0,39	0,37	0,35
Ψ_{B}	2,98	2,97	1,80	1,86	2,38	1,58	2,14
Ψ_{Al}	14,5	19,23	17,06	17,5	17,96	16	16,06

Іншим склоутворювальним оксидом є оксид бору. Катіон бору має заряд $3+$, у структурі скла може перебувати в потрійній або в четвертій координації. В потрійній координації катіон бору утворює пласкі рівнобічні трикутники (атом бору міститься в центрі трикутника, атоми кисню розташовані у вершинах) $[\text{BO}_3]^{3-}$, що зв'язані вершинами й утворюють так звані бороксольні кільця зі слабкими міжмолекулярними зв'язками (див. рис. 2).

У луговмісних склоемалях бор може перебувати як у потрійній так і в четвертій координації – тетраедрична конфігурація (див. рис. 2). У багатокомпонентних стеклах, зокрема, в склоемалях, наявність лужних металів сприяє переходу бору з потрійної в четверту координацію, у цьому разі атом лужного металу локалізується на тетраедрі $[\text{BO}_4]^{5-}$ й утворюється стійке угруповання атомів $[(\text{BO}_4)^{5-}\text{Me}^+]^{4-}$. Структура стекл у цьому випадку складатиметься поперемінно з трикутників $[\text{BO}_3]^{3-}$ і тетраедричних угруповань $[(\text{BO}_4)^{5-}\text{Me}^+]^{4-}$ [4]:



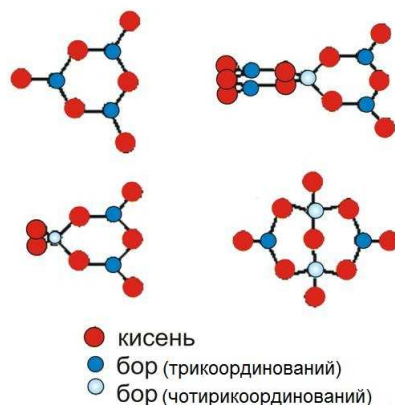


Рис. 2. Координаційний стан бору

Саме утворення угруповань $[(BO_4)^5Me^+]^{4-}$ збільшує ступінь зв'язності структурної сітки і, відповідно, впливає на властивості стекел та склоемалей: підвищується хімічна стійкість, знижується значення коефіцієнта лінійного розширення, що позитивно впливає на термічну стійкість склопокриття. Ці зміни властивостей стекел – борна аномалія – відбуваються за співвідношення $(Me_2O + MeO)/B_2O_3 > 1/3$ [5].

Сумісна наявність алюмінію та бору в стеклах і емалях приводить до утворення єдиного алюмоборосиліційоксигеного каркаса. У разі введення в лужносилікатне скло оксиду алюмінію ступінь зв'язності значно підвищується завдяки утворенню угруповань $[(AlO_4)Na^+]^{4-}$, які вбудовуються у силіційоксигенний каркас. Умовою утворення цієї змішаної алюмосиліційоксигеної сітки є існування алюмінію в четвертій координації, яка можлива за такого співвідношення концентрацій лужних і лужноземельних оксидів та оксиду алюмінію, мол. %: $(Me_2O + MeO)/Al_2O_3 > 1$. Для отримання хімічно стійких склопокриттів існування алюмінію в шестерній координації, за якої він відіграє роль модифікатора, є небажаним [6].

З огляду на це в системі $Me_2O-MeO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ розроблено склади склоемалевих покриттів серії Б.

У ході розробки складів склоемалей враховано комплекс вимог щодо властивостей склофрит, необхідний для того, щоб експериментальні покриття відповідали високим класам хімічної та термічної стійкості за температури випалу покриттів 850–860 °С (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічний склад розроблених склоемалей

Компонент	Серія розроблених склопокриттів					
	Б1	Б2	Б3	Б4	Б5	Б6
SiO ₂	58,0–68,0	57,0–64,0	55,0–63,0	45,0–50,0	47,5–52,0	49,0–53,0
B ₂ O ₃	6,0–8,0	6,0–8,0	9,0–13,0	10,0–17,0	13,0–15,0	13,0–15,0
Al ₂ O ₃	2,0–3,5	2,0–3,5	2,0–3,0	2,0–2,5	2,0–3,0	2,0–3,0
Na ₂ O + K ₂ O	14,0–16,0	13,0–16,0	13,0–18,0	13,0–19,0	13,0–19,0	17,0–19,0
CaO + BaO	3,0–5,0	3,0–5,0	3,0–6,0	4,0–6,0	4,0–6,0	0–2,5
Комплексний активатор зчеплення	2–5	2–5	2–5	2–5	2–5	2–5

З'ясовано, що структура розроблених складів не містить трикоординований бор, який знеміцнює структуру. Бор і алюміній перебувають у четвертій координації, що зумовлює міцність структурної сітки та зв'язування в цьому разі катіонів модифікаторів.

Виконано експериментальне визначення термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) розроблених склоемалей. Виявлено, що ТКЛР серії експериментальних покриттів Б є в межах $(80-103) \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Термостійкість покриттів визначали в режимі 20–200–15 °С (нагрівання – різке охолодження). Розроблені покриття витримали більше п'яти термоциклів, що відповідає вимогам європейських стандартів DIN 4753/3.

Результати випробувань зразків у разі визначення хімічної стійкості за наведеними в табл. 1 методиками показано на рис. 3.



Рис. 3. Кислотостійкість досліджуваних покриттів: 25Ц (а), Бн (б); імпорнтний аналог (в)

Проведено порівняльний аналіз розроблених захисних склоемалевих покриттів з імпорнтним і вітчизняним (25Ц) аналогами.

Таблиця 3

Порівняльна характеристика результатів досліджень

Вид дослідження	25Ц	Серія Б	Імпорнтний аналог
	Втрати маси склопокриття під час дослідження, г/м ²		
Кислотостійкість DIN 4753/3	6,52	0,34-1,87	0,19-2,40
Водостійкість DIN 4753/3	8,91	0,20-1,46	0,92-2,80
	Кількість термоциклів (20–200–15 °С)		
Термостійкість DIN 4753/3	3	> 4	3

Результати досліджень засвідчують відповідність отриманих склопокриттів нормам і стандартам, які ставлять до цього виду виробів.

1. Брагіна Л.Л., Зубехин А.П., Соболев Н.П., Рищенко М.И. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / Под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003.
2. Quality requirements for enamelled hot water tanks (boilers) / Quality requirements of European enamel authority. 2 Edition. Hagen: DEV, 2004.
3. Яцишин Й.М. Технологія скла. Ч. I.: Львів, 2008.

4. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование: Справ. изд. М.: Металлургия, 1990.
5. Варгин В.В., Антонова Е.А., Гуторова Л.Л. и др. Технология эмали и эмалирования металлов. М.: 1965.
6. Дуброво С.К. О кислотоустойчивости щелочалюмосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 4. С. 27–29.

THE INFLUENCE OF THE ALUMOBOROSYLKATE GLASS-ENAMEL STRUCTURE ON THEIR CHEMICAL AND THERMAL STABILITY

O. Shalygina, G. Mironova, G. Voronov

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
Frunze Str., 21, 61003 Kharkiv, Ukraine,
e-mail: galina_mironova@ukr.net*

The alumoborosilicate glasses structure influence on the physicochemical and technological properties of glass-enamel coatings based on them has been investigated. The interconnection of the aluminum and boron coordination state with the degree of glass structure connectivity has been determined. The product line of glass-enamel compositions which satisfied the protecting coats requirements for the heating equipment have been developed.

Key words: glass-enamel, structure, coordination state, glass creator, chemical and thermal stability.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ НА ИХ ХИМИЧЕСКУЮ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ

О. Шалыгина, Г. Миронова, Г. Воронов

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",
ул. Фрунзе, 21, 61202 Харьков, Украина,
e-mail: galina_mironova@ukr.net*

Проанализировано влияние структуры алюмоборосиликатных стекол на физико-химические и эксплуатационные свойства стеклоэмалевых покрытий на их основе. Изучено связь координационного состояния алюминия и бора со степенью связности структуры стекла. Разработано серию составов стеклоэмалей, соответствующих комплексу требований к покрытиям, защищающим нагревательную аппаратуру.

Ключевые слова: стеклоэмаль, структура, координационное состояние, стеклообразователь, химическая и термическая стойкость.

Стаття надійшла до редколегії 01.06.2011

Прийнята до друку 21.12.2011