

УДК 666.293

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФТОРИДІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗБОРНИХ ТИТАНОВИХ ЕМАЛЕЙ

Мінакова Н.О., Нагорна Т.І., Фурса О.О., Тітова О.В., Кравченко Т.В.

RESEARCHUENCE OF FTORIDES ON THE PROPERTIES OF BORON-FREE TITANIUM ENAMEL

Minakova N.A., Nagornaya T.I., Fursa O.A., Titova H.V., Kravchenko T.V.

В роботі проведено дослідження впливу кількості фторвміщуючої сировини у складі шихти та її природи на оптичні характеристики безборних титанових емалевих покриттів. Виявлено, що збільшення кількості кріоліту до 12,5 % призводить до підвищення блиску емалевих покриттів від 79 до 100%, але при підвищенні температури знижується білизна емалевих покриттів від 80 до 73%. Емалеві покриття зі зниженим вмістом кріоліту 5 – 7,5% характеризуються недостатньо високими значеннями білизни від 69,09 до 78,90%. Найбільш стабільні у температурному інтервалі випалу 780 – 840 °С оптичні характеристики спостерігаються для покриттів з вмістом 10 % кріоліту (Na_3AlF_6) у шихті, зокрема блиск 84 – 86% та білизна 79,91 – 81,61%. При цьому вводили фтор до складу емалі бажано у вигляді кріоліту, введення фтору за допомогою сполук Na_2SiF_4 та AlF_3 погіршує оптичні показники покриттів. Також у роботі було досліджено леткість фтору при плавленні безборних титанових емалей з різним вмістом SiO_2 та TiO_2 , та встановлено, що звітрюваність фтору становить 15 – 23 мас.%, а це у 1,5 – 2 рази нижче, ніж при плаві борвмісних емалей.

Ключові слова: титанова емаль, безборна емаль, фториди, оптико-колірні характеристики, емалеві покриття, інтервал випалу, заглушеність.

Вступ В теперішній час для одержання емальованого посуду найбільш широко використовують титанові емалі завдяки їх сильній заглушеності при товщині склошару всього 0,1 мм. Як правило, склади таких емалей обов'язково містять V_2O_5 та фториди. Це пов'язано з тим, що зазначені компоненти сприяють кристалізації діоксиду титану та підвищують заглушеність і легкоплавкість титанових емалей. Обмеження по міграції цих компонентів у розчини харчових кислот при експлуатації виробів викликало інтерес до розробки безборних титанових емалей і дослідження впливу кількості фторидів на властивості саме безборних титанових емалей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як відомо [1-4], значна леткість фторидів при варці емалей чинить негативний вплив на навколишнє середовище. У той же час вони значно прискорюють процес варки емалей, знижують температуру їх плавлення, в'язкість і поверхневий натяг розплавів, температуру випалу покриттів, підсилюють блиск склопокриттів. Тому незважаючи на високу леткість фтористих сполук продовжуються дослідження по впливу фторидів на властивості склоемалевих покриттів різного призначення, виявлення мінімально необхідної їх кількості [4-7].

Мета статті. Увага до розробки білих безборних титанових емалевих покриттів викликала значний інтерес щодо встановлення впливу природи фторвміщуючої сировини та раціонального вмісту фтору в складі емалі на оптичні властивості емалей. Дослідженні летючості фтору при плаві безборних титанових емалей.

Результати досліджень. На першому етапі було досліджено залежність оптичних характеристик емалевих покриттів від кількості кріоліту, який варіювався у межах від 5 до 12,5% (табл. 1).

Таблиця 1

Хімічні склади емалей, мас. %

Компоненти	Номери емалей			
	№1	№2	№3	№4
SiO_2	50,5	50,5	50,5	50,5
Na_2O	15,0	15,0	15,0	15,0
TiO_2	18,5	18,5	18,5	18,5
Na_3AlF_6	5	7,5	10,0	12,5
P_2O_5	4,5	4,5	4,5	4,5
ZrO_2	1,5	1,5	1,5	1,5
Сумма	95,0	97,5	100	102,5

Варку емалевих стекел здійснювали в шмотних тиглях в електричній печі з карбід кремнієвими нагрівачами при температурі 1250 –

1280 °C до готовності. Готовність емалевих стекол перевіряли пробою на нитку та коржик. Зварені емалеві стекла гранулювали на воду. Помел дослідних емалевих фрит здійснювали мокрим способом у планетарному млині за рецептом 7 мас.ч. положської глини ПЛГ- 2; 0,2 мас.ч. електроліту KCl та 40 мл води на 100,0 мас.ч. фрити. Емалеві шлікери наносили на заґрунтовані металеві зразки, які потім сушили при температурі 105 – 110 °C та випалювали при температурі 750 – 870 °C. Фізико-хімічні властивості емалевих покриттів визначали за стандартними методиками, зокрема: коефіцієнт дзеркального відбиття (КДЗВ) на глянцетрі ГГФ – 6, коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) або білизну на компараторі кольору КЦ – 3 відносно джерела світла А.

Аналіз оптичних характеристик емалевих покриттів (рис. 1) дозволив встановити, що зниження кількості криоліту до 5 - 7,5% в складі експериментальної емалі призводить до зниження білизни покриттів (до 74%) і блиску (до 79%), що пов'язане з підвищенням тугоплавкості (в'язкості та поверхневого натягу), підтвердженням чого також може служити «стягування» емалевого покриття з гострих кромek випалених зразків. Пониження білизни покриттів при зниженні в них вмісту криоліту пов'язано з тим, що фтор в титанових емалях виступає каталізатором кристалізації титану, і при зниженні його концентрації кількість центрів кристалізації зменшується і збільшується розмір часток кристалічної фази.

Підвищення кількості криоліту від 10 до 12,5% призводить до підвищення білизни емалевих покриттів (від 81,26 до 82,96%) при низьких температурах випалу 750°C. При підвищенні температури випалу (до 840°C) відбувається зниження білизни (з 79,9 до 73%), що обумовлено зниженням в'язкості розплаву емалі, внаслідок деполімеризуючої дії фтору на структуру скла, що призводить до інтенсивного збільшення кількості кристалічної фази в покритті та зниженні коефіцієнта дифузного відбиття.

Таким чином, в результаті дослідження впливу різної кількості криоліту на оптичні властивості емалевих покриттів встановлено, що раціональний його вміст становить 10%, при цьому забезпечуються оптимальні умови утворення дрібнокристалічної фази діоксиду титану.

Для одержання емалевих стекол певного хімічного складу можна використовувати різні сировинні матеріали, які можуть впливати на леткість окремих компонентів складів емалевих шихт. Відомо, що окрім теплової передісторії деякі властивості емалей, такі як: ступінь провару, температура плавлення, здатність до кристалізації, блиск покриттів та інші властивості істотно залежать від того, якими сполуками введені ті чи інші компоненти. Тому було вивчено вплив природи вихідних матеріалів (фторвміщуючої сировини) на якість безборних емалевих покриттів табл. 2., а саме

широко використовуваних фторидів: криоліту, кремнефтористого натрію та фтористого алюмінію. В якості основи для таких досліджень було обрано хімічний склад емалі №3. Шихтові склади розраховували таким чином, щоб при використанні різних фтористих компонентів хімічний склад синтезованої емалі не змінювався.

Експериментально встановлено, що при введенні в шихту сполук фтору у співвідношенні (50:50%) о кремнефтористий натрій та фтористий алюміній отримано слабозаглушене покриття (КДВ 33,3%), що напевно пов'язано з надзвичайно великою леткістю фтористого алюмінію. За збільшенням ступеня звітрювання при варці емалі окремі фториди можуть бути розташовані в наступний ряд [8]: NaF <Na₃AlF₆ <CaF₂ <Na₂SiF₆ <AlF₃. Крім того, з кремнефтористого натрію фтор звітрюється у вигляді SiF₄, в результаті чого матриця скла вірогідно збагачується лужними оксидами і підвищується основність скла. Це і викликає підвищення розчинності діоксиду титану і зниження заглушеності емалевих покриттів на основі фрит, отриманих із сумішей, що містять фтористий алюміній або кремнефтористий натрій. При введенні в шихту емалей кремнефтористого натрію як окремо, так і спільно з криолітом, леткість фторидів зменшується, однак, завдяки збагаченню скла лужними оксидами створюються сприятливі умови для часткового відновлення діоксиду титану та отримання покриттів з сіруватим відтінком (КДО 61%). Найбільш низькою леткістю з досліджених нами фторидів володіє криоліт, що узгоджується з даними [9], який і забезпечує мінімальне відхилення складу дослідної емалі від розрахункового.

З метою встановлення леткості фторидів при плавці безборних титанових емалей було сплавлено декілька простих за хімічним складом склооснов. Хімічний аналіз стекол №18 та №19 (табл. 3) дозволив встановити, що леткість фтору при їх плавці становить 15 - 23 мас.% від його кількості в шихті, а це в 1,5 - 2 рази нижче, ніж при варінні борвмісних емалей. При цьому він звітрюється, ймовірно переважно у вигляді фториду алюмінію, леткість якого за літературними даними [8] надзвичайно висока, а хімічний склад склооснов за хімічним аналізом також показує зниження кількості оксиду алюмінію у порівнянні з очікуваним розрахунковим.

Понижена летчість фторидів зі складів безборних емалей, ймовірно, обумовлена тим, що розчинність фторидів у основних розчинах вище, ніж у кислотних. У процесі плавки безборних емалей, первинна рідка фаза є високолужною, тому що утворюється плавленням соди та селітри. В результаті послідуєчого утворення евтектичних сумішей із кремнеземом та іншими компонентами шихти кислотність розплаву зростає. Порівняльний аналіз вмісту фтору, що залишився у складі фрит також показує, що у складі з меншим вмістом SiO₂, тобто більш лужних, леткість фтору менша. При

плавленні борвмісних шихт в першу чергу плавиться селітра, сода та бура, що обумовлює високу кислотність розплаву, що утворюється і високу леткість фторидів на початку варіння. Менша леткість фторидів зі складів безборних емалей підтверджується і даними Фильхабера [9]. Це дає

можливість синтезувати безборні титанові емалі з використанням ефективного флюсуєчого та деполімеризуючого фтору з метою зниження температури випалу склоемалевих покриттів і при цьому зменшити його летючість при плавіці емалевих стекл.

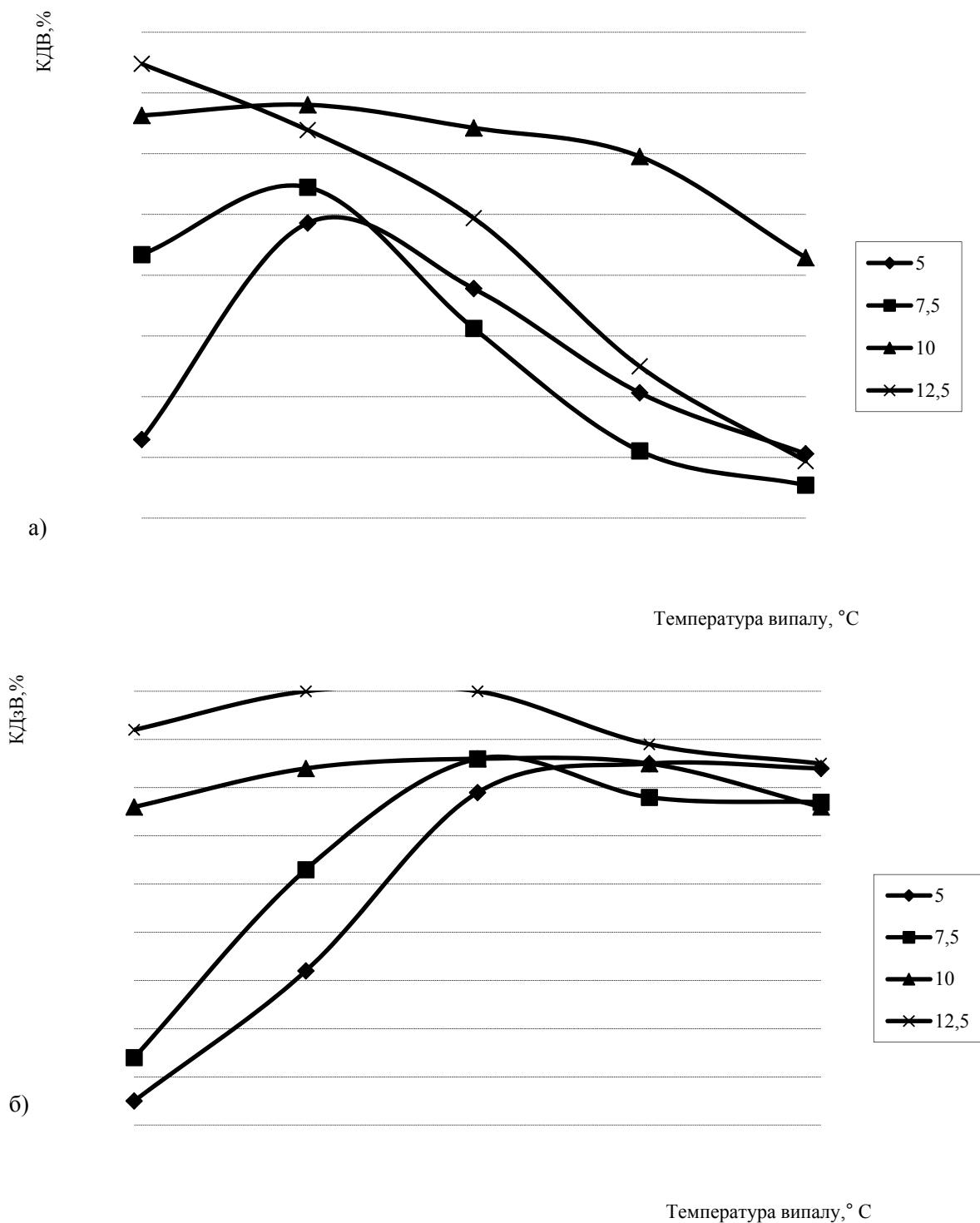


Рис. 1. Залежність оптичних характеристик емалевих покриттів від вмісту криоліту, %:
а – білизни (КДВ), б – блиску (КДзВ)

Таблиця 2

Шихтові склади та оптичні характеристики безборної титанової емалі з різними фтористими сполуками

Сировинні матеріали		Номер емалі				
		№3	№ 3-1	№3-2	№3-3	
Пісок кварцевий		51,0	49,6	51,2	49,8	
Сода кальцинована		10,2	12,7	11,3	11,9	
Селітра натрієва		16,2	20,3	17,9	18,9	
Триполіфосфат натрія		7,8	7,8	7,8	7,8	
Діоксид титана		18,9	18,9	18,9	18,9	
Діоксид цирконія		1,5	1,5	1,5	1,5	
Глинозем		-	-	1,3	2,5	
Кріоліт		10,3	-	5,0	-	
Кремнефтористий натрій		-	4,5	4,5	9,0	
AlF ₃		-	4,0	-	-	
Всього		115,9	119,3	119,4	120,3	
Тривалість варки, хв. при температурі 1280°C		67	49	56	55	
Оптичні характеристики емалевих покриттів						
КДВ, %	при температурі випалу, °C	750	81,26	25,38	70,91	68,32
		780	81,61	25,28	66,38	66,28
		810	80,85	33,30	61,82	61,06
		840	79,91	30,64	59,68	59,49
КДВ, %	при температурі випалу, °C	750	76	74	56	64
		780	84	74	62	64
		810	86	75	63	68
		840	85	70	68	68

Таблиця 3

Розрахунковий та фактичний склад склооснов №18 и №19, мас. %

Компоненти	Емалева склооснова №18		Емалева склооснова №19	
	за синтезом	за аналізом	за синтезом	за аналізом
SiO ₂	58,6	60,0	53,8	56,4
Na ₂ O	19,0	20,0	19,0	18,6
TiO ₂	14,7	14,5	19,5	19,0
Al ₂ O ₃	2,4	1,4	2,4	1,5
F	5,3	4,1	5,3	4,5
Сума	100	100	100	100
Леткість фтору, %	22,6		15,1	

Висновки Виконані дослідження залежностей оптичних характеристик емалевих покриттів від вмісту фтору та природи фторвміщуючої сировини показують:

- що фтор у склад безборних емалей доцільно вводити кріолітом, при цьому знижується забруднення повітряного басейну, а також коливання хімічного складу емалі від плавки до плавки при невеликих відхиленнях температури та тривалості варки;

- оптимальна кількість Na₃AlF₆ у складі безборної титанової емалі, що забезпечує високу білизну та блиск становить 10%;

- летючість фтору зі складів безборних титанових емалей становить 15 – 23 мас.%, а це у 1,5 – 2 рази нижче ніж при плавці борвмісних емалей.

Література

1. Баринів Ю.Д., Косенко О.І., Смакота Н.Ф., Степанова М.І., Семенченко В.А., Бублик Н.М. - В кн.: Нові види емальованого посуду і технологічні процеси його виготовлення. - Свердловськ: Урал НІЧМ, 1983. - С. 27 - 32.
2. Мельник М.Т., Ушакова Л.К., Ходській Л.Г., Родцевіч С.П. Склоутворення і деякі фізико-хімічні властивості скла системи Me₂O - B₂O₃ - Al₂O₃ - TiO₂ - SiO₂. // Скло, ситали і силікати. - 1985. - Вип. 14. - С. 17 - 20.
3. Зубехін А.П., Гузій В.А., Рябова А.В., Яценко Е.А., Філатова С.В. Розробка складу стекломатриці одношарової білої легкоплавкої емалі для сталі. // Скло і кераміка. - 1999. - №9. - С.10 -12.
4. Царьова Є. В., Спірідонов Ю. А. Дослідження різних видів глушників з метою створення ефекту опалесценції в емалі для дорогоцінних металів // Успіхи в хімії та хімічній технології. - 2013. - Т. 27. - №. 5.
5. Корякова З., Валентина Б. Легкоплавке скло з певним комплексом фізико-механічних властивостей // Компоненти та технології. - 2004. - №. 40.
6. Кіпріану А. А., Карпуніна Н. Г. Оксигалогенідне силікатне скло // Фізика і хімія скла. - 2006. - Т. 32. - №. 1. - С. 1-22.
7. Большаков В. І. та ін. Склоутворення в силікатних системах і деякі властивості скла з заміною аніону кисню на галоїдні іони // Наука і прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту. - 2009. - №. 26.

8. Петцольд. А. Емаль: Переклад з німецького М.В. Серебряковой. Під ред. Варгіна. - М.: Металургіздат, 1958. - 512с.
9. Петцольд А., Пешманн Г. Емаль і емалювання. Довідник. Пер. з нім. -М.: Металургия, 1990. - 574с.

References

1. Barinov YU.D., Kosenko A.I., Smakota N.F., Stepanova M.I., Semenchenko V.A., Bublik N.M. – V kn.: Novyye vidy emalirovannoy posudy i tekhnologicheskoye protsessy yeye izgotovleniya. – Sverdlovsk: Ural NIICHM, 1983. – S. 27 – 32.
2. Mel'nik M.T., Ushakova L.K., Khodskiy L.G., Rodtsevich S.P. Stekloobrazovaniye i nekotoryye fiziko-khimicheskiye svoystva stekol sistemy $Me_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$. // Steklo, sitally i silikaty. – 1985. - Vyp. 14. – S. 17 – 20.
3. Zubekhin A.P., Guziy V.A., Ryabova A.V., Yatsenko Ye.A., Filatova Ye.V. Razrabotka sostava steklomatritsy odnosloynoy beloy legkoplavkoy emali dlya stali. // Steklo i keramika. – 1999. - №9. – S.10 -12.
4. Tsareva Ye. V., Spiridonov YU. A. Issledovaniye razlichnykh vidov glushiteley s tsel'yu sozdaniya efekta opalestentsii u emali dlya dragotsennykh metallov //Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2013. – T. 27. – № 5.
5. Koryakova Z., Valentina B. Legkoplavkiye stekla s opredelennym kompleksom fiziko-mekhanicheskikh svoystv //Komponenty i tekhnologii. – 2004. – № 40.
6. Kiprianov A. A., Karpukhina N. G. Oksigalogenidnyye silikatnyye stekla //Fiz. i khim. stekla. – 2006. – T. 32. – № 1. – S. 1-22.
7. Bol'shakov V. I. i dr. Stekloobrazovaniye v silikatnykh sistemakh i nekotoryye svoystva stekol s zamenoy aniona kisloroda na galoidnyye iony //Nauka i progress transporta. Vestnik Dnepropetrovskogo natsional'nogo universiteta zhelezнодорожного transporta. – 2009. – № 26.
8. Pettsol'd. A. Emal': Per s nem. M.V. Serebryakovoy. Pod red. Vargina. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 512с.
9. Pettsol'd A., Peshmann G. Emal' i emalirovaniye. Spravochnik. Per. s nem. -М.:Metallurgiya, 1990. - 574с.

Минакова Н.А., Нагорная Т.И., Фурса О.А., Титова Е.В., Кравченко Т.В., Исследование влияния фторидов на свойства безборных титановых эмалей

В работе проведено исследование влияния количества фторсодержащего сырья в составе шихты и ее природы на оптические характеристики безборных титановых эмалевых покрытий. Выявлено, что увеличение количества криолита до 12,5% приводит к повышению блеска эмалевых покрытий от 79 до 100%, но при повышении температуры снижается белизна эмалевых покрытий от 80 до 73%. Эмалевые покрытия с пониженным содержанием криолита 5 - 7,5% характеризуются недостаточно высокими значениями бели от 69,09 до 78,90%. Наиболее стабильны в температурном интервале обжига 780 - 840 °С оптические характеристики наблюдаются для покрытий с содержанием 10% криолита (Na_3AlF_6) в шихте, в частности блеск 84 - 86% и бели 79,91 - 81,61%. При этом вводит фтор в состав эмали желателно в виде криолита, введение фтора с помощью соединений Na_2SiF_4 и AlF_3 ухудшает оптические показатели покрытий. Также в работе были исследованы летучесть фтора при

плавлении безборных титановых эмалей с различным содержанием SiO_2 и TiO_2 , и установлено, что выветривание фтора составляет 15 - 23 мас.%, а это в 1,5 - 2 раза ниже, чем при плавке борсодержащих эмалей.

Ключевые слова: титановая эмаль, безборная эмаль, фториды, оптико-цветовые характеристики, эмалевые покрытия, интервал обжига, залушеность.

Minakova N.A., Nagornaya T.I., Fursa O.A., Titova H.V., Kravchenko T.V. Researchence of fluorides on the properties of boron-free titanium enamel.

In this work, the effect of the amount of fluorine-containing raw materials in the composition and its nature on the optical characteristics of the boron-free titanium enamel coatings was studied. It was found that an increase in the amount of cryolite up to 12.5% leads to an increase in the gloss of enamel coatings from 79 to 100%, but when the temperature rises, the whiteness of enamel coatings is reduced from 80 to 73%. Enamel coatings with a reduced content of cryolite 5 - 7.5% are characterized by insufficiently high values of whiteness from 69,09 to 78,90%. The most stable in the temperature range of burning 780 - 840 °C optical characteristics are observed for coatings containing 10% cryolite (Na_3AlF_6) in composition, in particular, the gloss 84 - 86% and whiteness 79,91 - 81,61%. In this case, to inject fluoride into the enamel preferably in the form of cryolite, the introduction of fluorine using compounds of Na_2SiF_4 and AlF_3 worsens the optical characteristics of the coatings. Also, the fluorine volatility was investigated during the melting boron-free titanium enamels with different contents of SiO_2 and TiO_2 , and it was established that the flux density of the fluorine is 15-23 mass%, which is 1.5-2 times lower than that in the smelting of boron-containing enamels.

Keywords: titanium enamel, non-beveled enamel, fluorides, optical-color characteristics, enamel coatings, firing interval, silencing.

Мінакова Наталія Олександрівна – доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій та автоматизації ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету», кандидат технічних наук, доцент; моб.т. +380509083041, e-mail: minakova-nata@ukr.net

Нагорна Тетяна Іванівна – доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету», кандидат технічних наук, доцент; роб. тел. 47-38-96, e-mail: Nagornaya.nti@gmail.com

Кравченко Тетяна Володимирівна – старший викладач кафедри хімічної технології в'язучих матеріалів ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету».

Фурса Ольга Олександрівна – доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій та автоматизації ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету», кандидат технічних наук, доцент, моб.т. +380502124797, e-mail: fursa.olga.ua@gmail.com

Тітова Олена Василівна – доцент кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій та автоматизації ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету», кандидат технічних наук, доцент.

Рецензент: д.т.н., проф. **Суворін О.В.**

Стаття подана 23.11.2018