

Я.І. Білий, К.В. Худомака, Н.О. Мінакова, Р.І. Кислична

ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ СТЕКОЛ В МАЛОТИТАНИСТІЙ ОБЛАСТІ СИСТЕМИ  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Досліджено склоутворення в малотитанистій області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  в розрізах з постійним вмістом 5 та 10% CaO (тут та далі мас.%). Встановлено, що в області складів шихт, які обмежені концентраціями компонентів:  $\text{SiO}_2$  55-75,  $\text{TiO}_2$  0-15,  $\text{Na}_2\text{O}$  15-35, CaO 5 та 10% утворюються стекла, що мають різну схильність до кристалізації при вторинному термообробленні. Визначені основні властивості отриманих стекел та обґрунтована можливість їх використання для синтезу яскравозабарвлених склопокриттів для сталевих виробів.

**Вступ**

В багатьох галузях промисловості широко використовуються емальовані вироби різного функціонального призначення не тільки завдяки їх привабливому зовнішньому вигляду, але й достатньо високій корозійній стійкості та гігієнічності покриттів. Вимоги до таких покриттів постійно зростають, тому однією з головних задач науковців емальовальників є дослідження та розробка нових стекел і покриттів на їх основі, які б не містили шкідливих сполук бору і фтору [1,2], тобто більш екологічно чистих з точки зору їх виробництва. Отримання таких покриттів є досить складним, оскільки зазначені компоненти надають емалевим фритам і покриттям низку цінних властивостей і виключення їх зі складу будь-яких стекел призводить до погіршення характеристик склопокриттів.

Вирішення вказаної проблеми, на наш погляд, можливе на основі використання стекел системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  шляхом обрання необхідних співвідношень їх компонентів. Вказана система на даний час є недостатньо вивченою в напрямі можливості її використання для одержання яскравозабарвлених безфтористих безборних емалевих покриттів.

**Експериментальна частина**

Метою даної роботи було дослідження склоутворення в малотитанистій області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , як основи для одержання безфтористих безборних стекел, фрит та незаглушених склопокриттів на сталевих виробках. Вказана система частково вивчалася у розрізах з 10 та 15% CaO для отримання білих заглушених склопокриттів [3] при збільшеній концентрації діок-

сиду титану (до 30%).

З практики емальовання відомо, що для одержання світло- та яскравозабарвлених покриттів в якості основи необхідно використовувати емалеві фрити, які при випалі утворюють слабкозаглушені покриття, а тому недоцільно у склад таких емалевих стекел вводити понад 15%  $\text{TiO}_2$ , щоб синтезовані на їх основі склопокриття не потребували зайвих витрат керамічних пігментів чи інших барвників. В зв'язку з відміченим, дослідження були спрямовані на вивчення малотитанистих областей зазначеної системи з вмістом:  $\text{SiO}_2$  55-75,  $\text{TiO}_2$  0-15,  $\text{Na}_2\text{O}$  20-35, у розрізах з 5 та 10% CaO (рис. 1), які могли б стати основою для синтезу саме яскравозабарвлених емалевих покриттів. Вказані області були обмежені з погляду на встановлені закономірності при вивченні склоутворення у попередніх дослідженнях, а саме [3]: що при сумарному вмісті лужних та лужноземельних оксидів менше 20% шихти не проварюються при 1250°C, а також з погляду на небажане зростання в'язкості склорозплаву при збільшенні кількості діоксиду кремнію до 75% і більше.

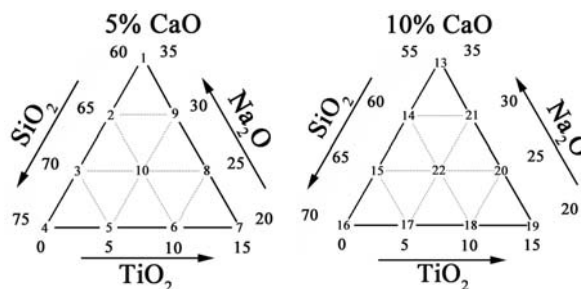


Рис. 1. Области системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  в розрізах з постійним вмістом 5 та 10% CaO які обрані для дослідження склоутворення при температурі 1250°C

Для визначення склоутворення в зазначених областях дослідної системи шихти модельних стекол готували з промитого тонкомеленого кварцового піску та хімічно-чистих матеріалів марок «ч» і «х.ч.»: кальцинованої соди, діоксиду титану та кальцію вуглекислого. Склоутворюючу здатність дослідних шихт вивчали шляхом термооброблення їх в фарфорових тигельках (у розрахунку на 3 г скла) за температурно-часовим режимом: підйом температури від 20 до 1250°C впродовж 2 год, витримування при максимальній температурі протягом 30 хв, та наступним різким охолодженням у воді. Для визначення здатності синтезованих стекол до кристалізації їх фрити піддавали додатковій термічному обробленню при температурах 750 і 800°C з витримуванням впродовж 30 хв.

Аналіз дослідних областей склоутворення (рис. 2 сектор I) дозволяє констатувати, що при температурі термооброблення шихт 1250°C всі модельні шихти утворюють стекла, які добре проплавлені і мають лише різні кольорні відтінки, хоча для деяких з них (№ 1 та № 2) спостерігається незначна поверхнева втрата блиску їх поверхневого шару.

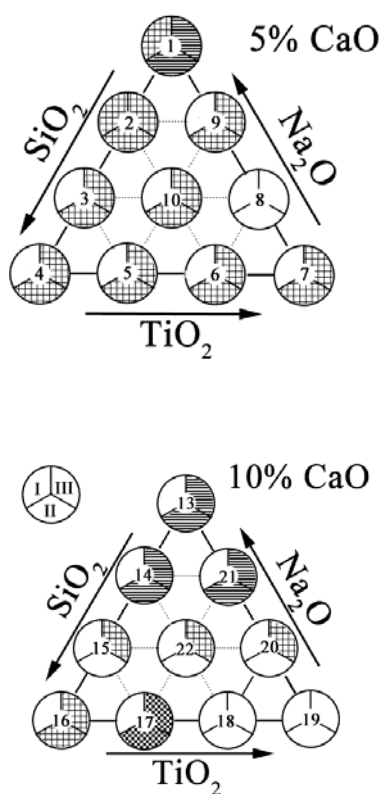


Рис. 2. Области склоутворення (I) при температурі 1250°C в розрізах системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  з постійним вмістом 5 і 10% CaO та кристалізаційна здатність стекол при 750 (II) та 800°C (III): — прозоре скло; — поверхнева кристалізація; — кристалізація по всьому об'єму скла; — пластівцеподібна кристалізація

Схильними до об'ємної кристалізації як при 750, так і 800°C є стекла (рис. 2) тільки з вмістом оксидів натрію 35% (№ 1) — у розрізі з вмістом 5% CaO та 30–35%  $\text{Na}_2\text{O}$  (№ 13, 14, та 21) — у розрізі з 10% CaO, що обумовлено втратою блиску оплавленого скла.

Як видно з рис. 2 (сектор II та III), переважна більшість стекол не кристалізуються у всьому об'ємі, а лише частково втрачають поверхневий блиск, тобто для них спостерігається незначне поверхнєве зарухання.

Таким чином здійсненими дослідженнями встановлено, що в малотитанистих областях системи, взятих для дослідження, всі шихти утворюють стекла з різними кольоровими відтінками, які можуть бути отримані при порівняно низькій температурі варіння 1250°C і обмежуються наступним вмістом компонентів:  $\text{SiO}_2$  55–75,  $\text{TiO}_2$  0–15,  $\text{Na}_2\text{O}$  20–35, у розрізах з 5 та 10% CaO. При цьому у розрізі системи з 5% CaO майже у всіх стекол при повторному термообробленні вже при 750°C спостерігається поверхнева кристалізація тоді як для стекол з 10% CaO така кристалізація у деяких стекол спостерігається лише при температурі 800°C, а 2 скла (№ 18 та № 19) не кристалізуються при зазначених умовах зовсім.

Виходячи з того, що всі шихти досліджуваних областей утворюють стекла це викликало інтерес до встановлення межі склоутворення в малолужних частинах дослідних псевдопотрійних систем. Для цього були додатково досліджені, за вищевказаною методикою, шихти стекол складу яких надані в табл. 1.

З аналізу склоутворення та кристалізаційної здатності додатково досліджених стекол видно, що стекла з вмістом 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  та 5% CaO (№ 11 та № 12) залишаються не зовсім провареними; в них спостерігаються пластівчасті утворення білого кольору в об'ємі скла та надмірна кількість бульбашок. Слід зауважити, що площа вказаних утворень при додатковому термообробленні зростає. Шихта складу № 23, утворює прозоре скло з жовтуватим відтінком, в якому при повторному термічному обробленні спостерігається пластівцеподібна кристалізація. При термообробленні шихти № 24 утворюється скло, яке починає частково кристалізуватись навіть при різкому охолодженні його розплаву, а при повторному термообробленні спостерігається кристалізація у вигляді пластівців білого кольору, що починається з поверхні і проникає в глиб скла.

З наведеного слідує, що при зниженні кількості лужного оксиду нижче 20% для стекол з 5% CaO та 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  для стекол з 10% CaO, при зазначених умовах, прозорі стекла отримати не вдалося, вони частково кристалізуються.

Для дослідження властивостей стекол, що не кристалізуються їх шихти додатково готували з технічних матеріалів та плавилу у шамотних тиглях

Хімічні склади дослідних шихт, %, характеристика склоутворення та кристалізаційної здатності стекол

№ шихт стекло	Найменування компонентів та їх вміст, %				Склоутворення	Кристалізаційна здатність при 750–800 <sup>o</sup> C
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO		
11	70	15	10	5	пластівцеподібна кристалізація	пластівцеподібна
12	65	15	15	5	пластівцеподібна кристалізація	пластівцеподібна
23	65	15	10	10	прозоре скло з жовтим відтінком	пластівцеподібна
24	60	15	15	10	помутніння в товщі скла	поверхнева
25	70	15	5	10	непровар	–

Хімічні склади дослідних безборних стекол, %, та їх основні властивості

№ дослідних стекло	Найменування								
	компонентів				властивостей				
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	Водостійкість, см <sup>3</sup> /г	Розтічність, мм	ТКЛР, α·10 <sup>7</sup>	ТПР, <sup>o</sup> C	
5	70	20	5	5	0,76	21,05	91,75	590	
6	65	20	10	5	0,74	23,00	100,91	600	
7	60	20	15	5	0,35	28,80	96,11	620	
8	60	25	10	5	0,97	29,50	106,63	590	
9	60	30	5	5	3,89	29,95	118,70	550	
10	65	25	5	5	2,34	32,10	108,34	560	
15	65	25	0	10	1,42	22,95	101,69	550	
16	70	20	0	10	0,65	23,30	90,21	570	
17	65	20	5	10	0,80	27,50	93,36	590	
18	60	20	10	10	0,32	29,30	109,73	600	
19	55	20	15	10	0,42	31,00	99,35	610	
22	60	25	5	10	1,24	28,90	110,86	550	
23	65	15	10	10	0,18	26,40	86,31	610	
24	60	15	15	10	0,28	28,00	84,20	620	
25	70	15	5	10	0,16	22,85	99,00	630	

при температурі 1260–1280<sup>o</sup>C протягом 50–115 хв з наступною грануляцією на воду. Для синтезованих стекол були визначені основні їх властивості (табл. 2), такі як: термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), температура початку розм'якшення (ТПР), розтічність їх розплавів, а також вилугованість фрит. Температурний коефіцієнт лінійного розширення і температуру початку розм'якшення визначали на дилатометрі ДКВ-5, розтічність та вилугованість – за загально прийнятими методиками [4,5].

Як слідує з наведених даних (табл. 2), ТКЛР дослідних стекол змінюється в межах від 84,20 до 118,7·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>, причому зменшується при частковій заміні лужного оксиду Na<sub>2</sub>O як на SiO<sub>2</sub>, так і на TiO<sub>2</sub>. Так при вмісті 65% SiO<sub>2</sub> при зменшенні кількості Na<sub>2</sub>O на кожні 5% ТКЛР знижується ≈ на 8 одиниць (101,69 > 93,36 > 86,31·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>). При зниженні кількості SiO<sub>2</sub> до 60%-на кожні 5% Na<sub>2</sub>O–ТКЛР знижується ≈ на 10,5 одиниць (118,7 > 106,63 > 96,11·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>). Слід також зазначити, що при постійному вмісті Na<sub>2</sub>O 20% ТКЛР стекол, при збільшенні вмісту TiO<sub>2</sub> від 5 до 15% у розрізі системи з 5% CaO, спочатку зростає від 91,75 до 100,91·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>, а

потім знижується до 96,11·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>.

У розрізі системи з 10% CaO при збільшенні кількості TiO<sub>2</sub> від 0 до 10% також спостерігається зростання ТКЛР від 90,21 до 109,73·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>, а за даними попередніх досліджень [3] до 110,5·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup> при вмісті 15% TiO<sub>2</sub> і потім також починає знижуватися до 104·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>. Таким чином при постійному вмісті лужного оксиду 20% ТКЛР досягає екстремуму, якщо на 1 частину TiO<sub>2</sub> припадає 2 частини сумарного вмісту лужного та лужноземельного оксидів. Крім того, майже усі стекла за значенням ТКЛР відповідають вимогам ГОСТ 24405-80 [4], відповідно до якого для покривних емалей для сталі він знаходиться в межах (80–105)·10<sup>-7</sup> 1/<sup>o</sup>C. Отже за цим критерієм в якості основи для синтезу безфтористих безборних емалей можуть бути використані досліджені нами стекла, які мають ТКЛР менше 109·10<sup>-7</sup> 1/<sup>o</sup>C (з урахуванням можливого зниження ТКЛР склопокривів при додатковому введенні в їх склад широковикористовуваних в емалях оксидів, що викликають необхідні зміни технологічних властивостей).

Аналіз отриманих залежностей ТПР (табл. 2) показав, що збільшення кількості оксиду

кремнію в дослідних стеклах від 60 до 70%, за рахунок зменшення  $\text{Na}_2\text{O}$ , призводить до підвищення температури початку їх розм'якшення від 550 до 620°C, а заміна  $\text{Na}_2\text{O}$  на діоксид титану (в кількості 5–15%) навпаки викликає її зменшення, що підтверджує значення  $\text{TiO}_2$  як плавня при введенні його в невеликих кількостях. Найменшим значенням ТПР (550–590°C) володіють стекла: № 22, 9, 10, 8, 5 та 17.

Найнижчою водостійкістю 1,24 см<sup>3</sup>/г (у розрізі системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  з вмістом 10%  $\text{CaO}$ ) характеризується фрита з високим (25%) вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  і невисоким вмістом  $\text{TiO}_2$  (5%), а у розрізі з 5%  $\text{CaO}$  при вмісті 30%  $\text{Na}_2\text{O}$  фрита має водостійкість 3,89 см<sup>3</sup>/г. Слід відмітити, що при збільшенні кількості  $\text{SiO}_2$  за рахунок зменшення  $\text{Na}_2\text{O}$  водостійкість підвищується повільніше (від 1,24 до 0,16 см<sup>3</sup>/г) ніж при введенні  $\text{TiO}_2$  (від 1,24 до 0,133 см<sup>3</sup>/г), що пов'язано з утворенням лужно-титанистих угруповань [3].

Аналіз отриманих залежностей інших властивостей (табл. 2) також показав, що при заміні  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{SiO}_2$  розтічність склофрит знижується від 28,90 до 22,85 мм, тоді як при введенні  $\text{TiO}_2$  розтічність спочатку зростає (від 28,90 до 29,30 мм) при додаванні 10%  $\text{TiO}_2$ , а потім знижується (до 27,0) при додаванні 15%  $\text{TiO}_2$ , що пояснюється протидією двох процесів: зниженням в'язкості склорозплаву при введенні  $\text{TiO}_2$ , та гальмуванням текучості розплаву при кристалізації оксидних сполук титану при додатковому термообробленні.

Таким чином, здійсненими дослідженнями в малотитанистій області системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  у розрізах з 5% та 10%  $\text{CaO}$  встановлено, що:

– в дослідній області системи, яка обмежена концентраціями компонентів:  $\text{SiO}_2$  55–75,  $\text{TiO}_2$  0–15,  $\text{Na}_2\text{O}$  15–35,  $\text{CaO}$  5 та 10% утворюються стекла, які мають різну схильність до кристалізації при вторинному термообробленні, а саме для сте-

кол з 5%  $\text{CaO}$  поверхнева кристалізація спостерігається вже при термічному обробленні при 750°C для всіх стекол окрім № 8. Для стекол з 10%  $\text{CaO}$  і з 25%  $\text{Na}_2\text{O}$  поверхнева кристалізація спостерігається при підвищенні температури термооброблення до 800°C. Стекла обох розрізів системи при вмісті 10%  $\text{TiO}_2$  та сумарному вмісті ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ ) 30% і більше не кристалізуються;

– при постійному вмісті лужного оксиду 20% ТКЛР стекол досягає максимуму при співвідношенні оксидів ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ )/ $\text{TiO}_2=2/1$ ;

– за комплексом фізико-хімічних властивостей кращими є емалеві стекла, що обмежені наступними концентраціями оксидів:  $\text{Na}_2\text{O}$  20–25%;  $\text{CaO}$  10%;  $\text{TiO}_2$  5–15%;  $\text{SiO}_2$  55–65%, через те, що вони проявляють меншу схильність до поверхневої кристалізації і можуть бути основою для одержання яскравозабарвлених склоемалевих покриттів для сталевих виробів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Технология эмали и защитных покрытий*: учеб. пособие / Ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
2. *Технология эмали и эмалирования металлов* / В.В. Варгин, Е.П. Антонов, Л.П. Гуторова и др. – М.: Госстройиздат, 1958. – 398 с.
3. *Дослідження склоутворення та властивостей стекол в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$*  / Я.І. Білий, Н.О. Мінакова, Р.І. Кислична, С.Ю. Науменко // *Вопр. химии и хим. технологии*. – Днепропетровск. – 2008. – № 6. – С.145-148.
4. *ГОСТ 24405 – 80. Эмали силикатные (фритты)*. Технические условия. – Введ. 30.09.80. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 18 с.
5. *ДСТУ 3276-95. Посуда стальная эмалированная*. Общие технические условия. – Введ. 1997-01-01. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 24 с.

Надійшла до редакції 9.07.2012