

*Г.И. МИРОНОВА*, аспирант, НТУ «ХПИ»

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОФРИТТ И ЗАЩИТНЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ БАКОВ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЕЙ**

В работе рассмотрены проблемы разработки водостойких стеклоэмалевых покрытий для защиты внутренних стальных баков нагревательной аппаратуры. В ограниченной значимости критериальных свойств области, выбранной щелочебороалюмосиликатной системы, синтезирована серия модельных стекол – основы химически- и водостойких монофриттных стеклоэмалевых покрытий. Проведены эксперименты по определению водостойкости стеклофритт и химической стойкости стеклоэмалевых покрытий. По комплексу физико-химических и эксплуатационных свойств установлен оптимальный состав модельного стекла – основы.

**Ключевые слова:** водостойкость, химическая стойкость, стеклоэмаль, фритта, структурные факторы.

**Введение.** Водостойкость в общем случае – способность материалов сохранять свои эксплуатационные свойства при длительном воздействии воды и водяного пара. В случае защитных стеклоэмалевых покрытий для водонагревательной аппаратуры водостойкость является одним из основных эксплуатационных свойств. Мерой водостойкости стеклоэмалевых покрытий является удельная потеря массы после испытаний, выраженная в  $\text{г/м}^2$ . Как и другие эксплуатационные характеристики защитных покрытий для водонагревательной аппаратуры, водостойкость регламентируется нормами европейского стандарта DIN 4753 «Водонагреватели и системы водяного отопления питьевой и технической воды. Защита от водной коррозии путем эмалирования», и должна составлять  $\leq 8,5 \text{ г/м}^2$  после 2 циклов непрерывного кипячения образцов в течение 504 часов. Такие жесткие нормы по водостойкости покрытий предъявляются только к оборудованию, рабочая поверхность которых подвергается непрерывному воздействию водно-паровой среды в условиях переменных температур от 10 до 95 °С и давлении до 6 атмосфер.

© Г.И. Миронова. 2014

В связи со сложностью, длительностью и трудоемкостью процесса определения водостойкости покрытий, при разработке составов эмалей для водонагревателей проводят определение водостойкости стеклоэмалевых фритт зерновым методом – ГОСТ 10134.1–82 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98 °С».

Цель нашей работы заключалась в установлении водостойкости разрабатываемой серии экспериментальных модельных стеклофритт – основы монофриттных защитных стеклоэмалевых покрытий, а также определение химической стойкости готовых покрытий.

#### **Экспериментальная часть.**

С целью синтеза монофриттных водостойких защитных покрытий в качестве основы была выбрана щелочебороалюмосиликатная система  $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ , где  $R_2O - \sum Na_2O + K_2O$ ;  $RO - \sum CaO + BaO$  с содержанием компонентов, мол. %:  $SiO_2 - 60$ ;  $B_2O_3 - 5-35$ ;  $Al_2O_3 - 0-30$  и суммой модификаторов  $(R_2O + RO) - 5-35$  в соотношении  $R_2O:RO = 2:1$ . При этом принималось соотношение в группе модификаторов  $K_2O:Na_2O = 1,5:1$  и  $CaO:BaO = 3:1$ .

В работе использовали метод симплекс-решетчатого математического моделирования экспериментальных составов на основании комплекса заданных интервалов значений критериальных свойств, обусловленных требованиями к стеклоэмалевым фриттам, порошкам и покрытиям. Были получены четыре диаграммы, в которых изолиниями ограничены области допустимых значений заданных свойств: температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $((80-120) \text{ град}^{-1})$ , температура варки  $(\leq 1300 \text{ °C})$ , поверхностное натяжение  $(280-340 \text{ мН/м})$ , удельное электросопротивление  $(\rho > 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м})$ .

Путем наложения областей оптимальных составов четырех диаграмм была получена область составов модельных стекол с заданными свойствами.

В ограниченной области было синтезировано 8 экспериментальных составов, отличающихся содержанием стеклообразующих и модифицирующих компонентов, а, следовательно, и различными показателями структурных факторов  $\psi_B$  и  $f_{Si}$  – таблица 1.

Таблица 1. Химический состав и значения структурных факторов экспериментальных модельных стекол

Модельные стекла	Структурные факторы		Содержание оксидов, мол. %						
	$\psi_B$	$f_{Si}$	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	CaO	BaO
МС 1	0,14	0,29	60,0	13,0	12,0	6,0	4,0	3,8	1,3
МС 2	0,88	0,30	60,0	12,0	8,0	8,0	5,3	5,0	1,8
МС 3	1,63	0,32	60,0	13,0	2,0	10,0	6,7	6,3	2,1
МС 4	1,54	0,32	60,0	15,0	0	10,0	6,7	6,3	2,1
МС 5	0,93	0,30	60,0	20,0	0	8,0	5,3	5,0	1,8
МС 6	0,56	0,29	60,0	25,0	0	6,0	4,0	3,8	1,3
МС 7	0,52	0,29	60,0	15,0	8,0	6,8	4,5	4,3	1,4
МС 8	0,9	0,30	60,0	15,0	5,0	8,0	5,3	5,0	1,7

**Определение водостойкости фритт модельных стекол** проводили зерновым методом в соответствии с ГОСТ 10134.1–82. Сущность метода заключается в воздействии дистиллированной воды при 98 °С на измельченное стекло и определении расхода 0,01н. раствора соляной кислоты при титровании. После проведения испытаний водостойкость стекла  $X_A$  в  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$  вычисляли по формуле (1):

$$X_A = \left[ V - \left( \frac{V_1 + V_2}{2} \right) \right] / m, \quad (1)$$

где  $V$  – объем 0,01 н. раствора HCl, израсходованный на титрование 25  $\text{см}^3$  анализируемого раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_1, V_2$  – объемы 0,01 н. раствора HCl, израсходованные на титрование 25  $\text{см}^3$  раствора контрольных опытов,  $\text{см}^3$ ;

$m$  – масса навески измельченного стекла, г.

Окончательным результатом испытаний является среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Проведение испытания состоит из следующих этапов:

- 1) Приготовление экспериментальных проб стекла путем его измельчения до прохождения через набор сит с размером ячеек 1,000 и 0,500 мм с последующим измельчением крупной части в ступке и просеивания проб через сито с размером ячеек 0,315 мм.
- 2) Отбор 3-х навесок по 2,000 г в мерные колбы вместимостью 50  $\text{см}^3$  с добавлением дистиллированной воды до метки.

3) Погружение колб с исследуемыми пробами стекла в водяную баню при 98 °С, выдержка 60 мин.

4) Добавление дистиллированной воды, перемешивание, осаждения стекла.

5) Отбор из каждой колбы по 25 см<sup>3</sup> прозрачного раствора в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавление 0,1 см<sup>3</sup> раствора метилового красного и титрование 0,01 н раствором HCl до перехода окраски индикатора от желтой к красно-оранжевой. Определение окончания титрования совпадением цветовых оттенков 25 см<sup>3</sup> буферного раствора с 0,1 см<sup>3</sup> индикатора и титруемого раствора.

Водостойкость экспериментальных стекол оценивали по расходу 0,01 н. раствора HCl при титровании  $V$ , см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>.

В результате испытания водостойкости модельных стеклофритт установлено, что наилучшими показателями характеризовались составы МС 3 и МС 4, на титрование анализируемых растворов которых пошло минимальное количество 0,01-% соляной кислоты – 1,1 и 1,3 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> соответственно, что свидетельствует о более высокой стойкости к воде по сравнению с остальными образцами, а именно на 50–60%. В соответствии с ГОСТ 10134.1–82 экспериментальные составы модельных стекол МС 3 и МС 4 соответствуют III классу водостойкости, а остальные – IV классу – таблица 2.

**Определение химической стойкости стеклоэмалевых покрытий.** Европейским стандартом DIN 4753 предусмотрено определение водостойкости стеклоэмалевого покрытия методом кипячения в течение 2-х циклов по 504 часа. Так как этот процесс является достаточно длительным и трудоемким, то тем же стандартом предусмотрено в качестве экспресс-оценки определение кислотостойкости покрытий по методике EN ISO 28706–1/9, который предусматривает выдержку образца со стеклоэмалевым защитным покрытием в растворе 10 % лимонной кислоты в течение 1 часа при комнатной температуре. Классификация результатов после проведения испытания проводится в соответствии с ISO 2722 (ГОСТ 29021) «Эмали стекловидные и фарфоровые. Определение стойкости к лимонной кислоте при комнатной температуре», согласно которому наивысший класс химстойкости – АА – поверхность стеклопокрытия без каких-либо изменений; А – заметно слабое потускнение, но при

штриховке карандашом не обнаруживаются границы пятна; В – заметно потускнение, при штриховке карандашом есть границы пятна, стираемые сухой тканью; С – то же, но штриховка стирается мокрой тканью, и самый низкий – класс D – грубая матовость покрытия.

Образцы экспериментальных покрытий изготавливали путем нанесения порошков модельных стекол на предварительно загрунтованные стальные пластины размером 100×100 мм с последующим обжигом в лабораторной муфельной печи при температуре 840 °С в течение 4 мин.

Покрытия на основе экспериментальных стекол МС 3 и МС 4 характеризовались хорошей растекаемостью, сплошностью и гладкой глянцевой поверхностью. Экспериментальные покрытия марок МС 1 и МС 6 имели грубую шероховатую поверхность, что может объясняться интенсивной кристаллизацией  $\alpha$ -,  $\beta$ -кристобалита и кварца – рисунок 1, таблица 2.

Таблица 2. Водостойкость и химстойкость экспериментальных фритт и покрытий

Модельные стекла	Расход 0,01 н. раствора HCl при титровании $V, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Класс водостойкости фритт ГОСТ 10134.1–82	Класс химической стойкости покрытий ISO 2722 (ГОСТ 29021)
МС 1	2,5	IV	C
МС 2	1,9	IV	A
МС 3	1,1	III	AA
МС 4	1,3	III	AA
МС 5	2,9	IV	C
МС 6	2,5	IV	C
МС 7	1,8	IV	C
МС 8	2,2	IV	B

После проведения испытаний на покрытиях наивысшим классом химической устойчивости характеризуются покрытия на основе составов МС 3 и МС 4 – класс AA.

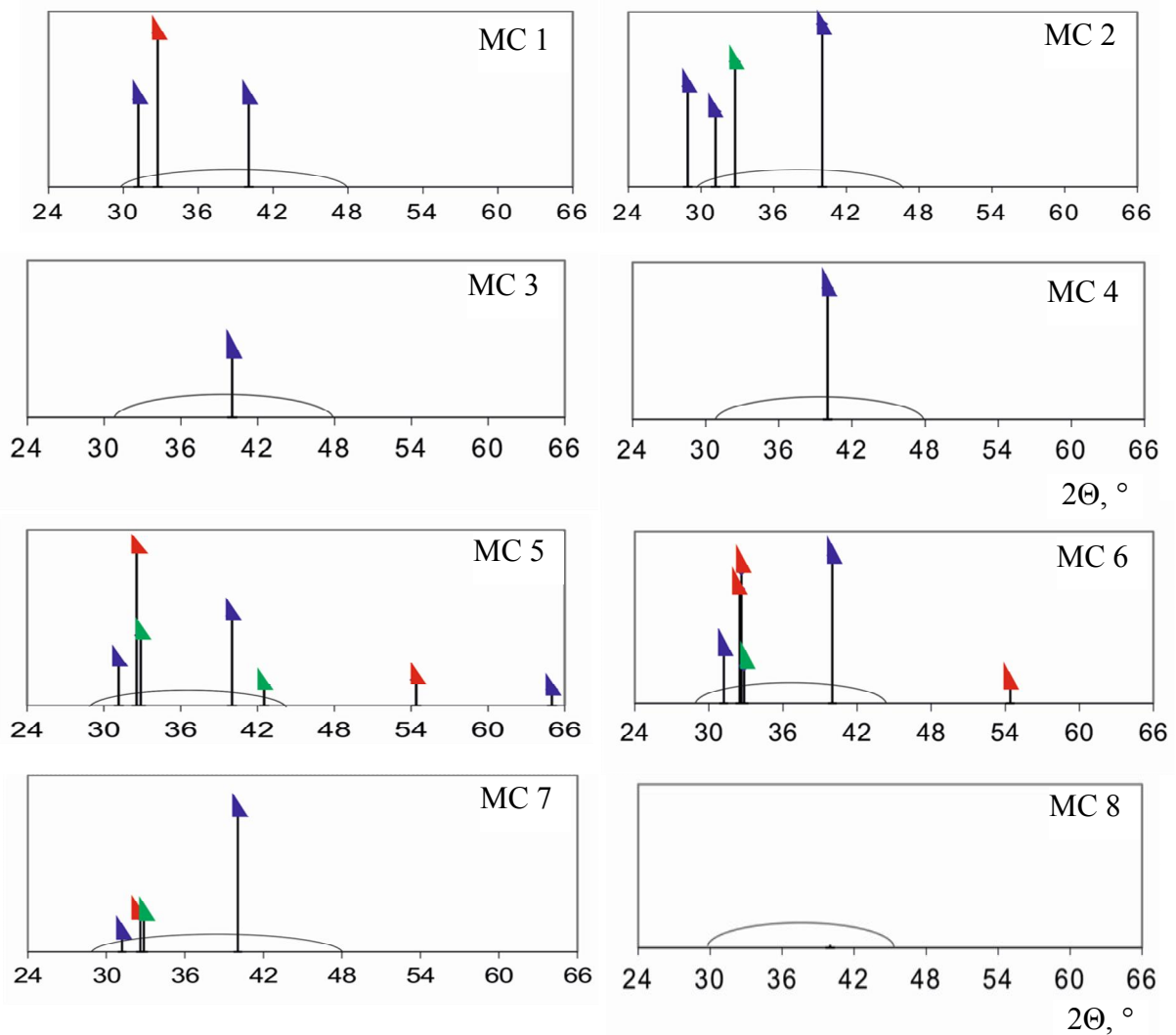


Рис. 1. Рентгенограмма серии МС : ▲ – SiO<sub>2</sub> кварц, ▲ – SiO<sub>2</sub> кристобалит низкотемпературный; ▲ – SiO<sub>2</sub> кристобалит высокотемпературный

Таким образом, опираясь на полученные результаты исследований, можно сделать вывод об универсальности разработанных стеклофритт, а именно их возможность противостоять как коррозионному действию воды и водяного пара, так и раствору кислоты.

**Выводы.** В работе синтезирована серия модельных стекол – основа химически и водостойких монофриттных стеклоэмалевых покрытий, полученная в результате ограничения значений критериальных свойств области щелочеборобороалюмосиликатной системы. Экспериментально установлена водостойкость стеклофритт и химстойкость стеклоэмалевых покрытий. Определен оптимальный состав модельного стекла – основы по комплексу физико-химических и эксплуатационных свойств.

**Список литературы:** 1. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / [Белый Я.И., Гузий В.А., Казанов Ю.К. и др.] ; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. — Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. — 484 с. 2. Quality requirements for enamelled hot water tanks (boilers) / Quality requirements of European enamel authority. 2 Edition. — Hagen: DEV, 2004. — 138 p. 3. Water heaters, water heating installations and storage water heaters for drinking water. Part 3. Requirements and testing.: DIN 4753-3-2011 [Published 11/01/2009]. — Deutsches Institut Fur Normung E.V., 2009. — 19 p. — (German National Standard) 4. Технология эмали и эмалирования металлов / [Варгин, В.В.; Антонова, Е.А.; Гуторова, Л.Л. и др.]; под ред. В.В. Варгина. — М.: Стройиздат, 1965. — 316 с. 5. Vitreous and porcelain enamels — Determination of resistance to chemical corrosion: EN ISO 28706-5:2010. [Edition: 2011-09-01]. — Geneva: Austrian Standards Institute, 2010. 6. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклоэмали // Л.Г. Ходский. — Минск: Наука і тэхніка, 1991. — 111 с. 7. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98°C: ГОСТ 10134.1 – 82. – [Действует от 01.07.83]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982. – 10 с. – (Госстандарт СССР)

*Поступила в редколлегию 14.04.14*

УДК 666.21

**Определение водостойкости стеклофритт и защитных стеклоэмалевых покрытий для баков водонагревателей / Миронова Г.И.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2014. – № 16 (1059). – С. 174 – 180. Бібліогр.: 7 назв.

В роботі розглянуті проблеми розробки водостійких склоемалевих покриттів для захисту внутрішніх сталевих баків нагрівальної апаратури. В обмеженій значеннями критеріальних властивостей області обраної лугоборобороалюмосилікатної системи, синтезована серія модельних стекол – основи хімічно- і водостійких монофритних склоемалевих покриттів. Проведені експерименти щодо визначення водостійкості склофрит та хімістійкості склоемалевих покриттів. За комплексом фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей встановлено оптимальний склад модельного скла – основи.

**Ключові слова:** Водостійкість, хімічна стійкість, склоемаль, фрита, структурні фактори.

The work discusses the problems of developing glass-enamel water resistant coatings for protection of steel tanks of domestic heating equipment. In selected region of the alkaliboroaluminosilicate system, limited by the values of criterial properties, a series of model glasses – a basis of chemically and water resistant monofrit glass-enamel coatings has been synthesized. Experiments on determination of water resistance of the glass frits and chemical resistance of the glass-enamel coatings have been conducted. The optimal composition of the basic model glass have been established by the complex of physico-chemical and performance properties.

**Keywords:** water resistance, chemical resistance, glass-enamels, frit, structural factors.