

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) имени М.И. ПЛАТОВА

На правах рукописи



ФАНДА АННА ЮРЬЕВНА

**СТЕКЛОВИДНЫЕ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭМАЛЕВЫЕ
ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
кандидат технических наук, доцент
Рябова Анна Владимировна

Новочеркасск – 2024 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭМАЛИРОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ.....	13
1.1 Сравнительные характеристики облицовочных панелей	13
1.2 Облицовочные стальные панели с внешним стекловидными и стеклокристаллическими эмалевыми покрытиями	19
1.2.1 Требования к эмалевым покрытиям для стальных облицовочных панелей	23
1.2.2 Металл для эмалирования облицовочных панелей	25
1.2.3 Технология эмалирования стальных облицовочных панелей.....	35
1.3 Механизмы глушения и окрашивания покровных эмалей для стальных панелей	46
1.3.1 Способы глушения белых эмалевых покрытий	47
1.3.2 Классификация покровных эмалей и особенности применения различных кристаллических глушителей	50
1.3.3 Закономерности цветного глушения.....	56
1.3.4 Механизмы окраски эмалевых покрытий.....	60
1.4 Выводы.....	63
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ВИДОВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ	67
2.1 Составление шихты, варка фритты и эмалирование стали	67
2.2 Методы исследований фритт и эмалевых покрытий.....	69
2.3 Выводы.....	78

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НОВЫХ СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ И ДЕКОРАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ.....	79
3.1 Разработка составов грунтовых и покровных эмалей.....	80
3.2 Теоретические основы синтеза эмалевых фритт	99
3.3 Модификация разработанных составов эмалевых покрытий	105
3.4 Формирование грунтового покрытия на стали различных марок ...	111
3.5 Изучение особенностей структуры синтезированных покрытий и системы сталь-эмаль	120
3.6 Выводы	128
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ДЕКОРАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ.....	132
4.1 Синтез цветных эмалевых покрытий и изучение их свойств в зависимости от состава.....	132
4.2 Определение антивандальных свойств разработанных эмалевых покрытий	137
4.2.1 Определение твердости эмалевого покрытия	139
4.2.2 Определение устойчивости эмалевого покрытия к удалению «граффити»	141
4.2.3 Определение огнестойкости и светостойкости эмалевого покрытия	144
4.3 Выводы.....	146

ГЛАВА 5 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ СОСТАВОВ ДЛЯ АНТИВАНДАЛЬНЫХ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ С ВНЕШНИМ СТЕКЛОВИДНЫМ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ЭМАЛЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ	148
5.1 Оптимальные технологические параметры эмалирования стали для опытно-промышленных испытаний.....	148
5.2 Результаты опытно-промышленных испытаний разработанных эмалевых покрытий и технология их получения.....	149
5.3 Выводы.....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	156
Приложение	177

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Строительный рынок наполнен множеством различных облицовочных материалов, однако ни один из них, используемый одновременно для внутреннего и наружного применения (это и классическая штукатурка, и кирпич или камень, и специальная фасадная плитка) для отделки различных зданий и сооружений сегодня не может сравниться по качеству с эмалированной поверхностью стали, которая обладает долговечностью цвета, длительным сроком эксплуатации и разнообразием текстуры и цвета. Стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия используются для защиты стальных изделий различного назначения и одним из эффективным направлением их применения является защита стальных облицовочных панелей, которые устойчивы к неблагоприятным климатическим условиям, стойки к вандальному воздействию, к открытому огню, экологически безопасны и долговечны.

Такие панели представляют собой стальные листы, покрытые стеклоэмальной эмалью толщиной 200–500 мкм, выдерживающие перепады температур от –60 градусов до +500 и характеризующиеся сроком службы более 50 лет, что делает возможным их применение в облицовке как жилых, так и производственных зданий, так как они сочетают прочность стали и высокие коррозионные свойства стеклоэмалевого покрытия. Применение такой облицовки возможно, как для новых зданий и сооружений (станций метрополитенов, подземных переходов и автодорожных туннелей), так и для реконструкции старых построек для выравнивания фасада, что позволяет придать им современный привлекательный вид, повысить атмосферостойкость и шумоизоляцию.

Актуальной проблемой, препятствующей широкому распространению производства стальных облицовочных эмалированных панелей, является отсутствие разработанных составов конкретного функционального назначения, широкой цветовой гаммы и способных бездефектно формироваться при минимальной толщине (менее 0,3 мм). Однако вопрос о закономерностях синтеза и

механизма бездефектного формирования атмосферостойких покровных стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для стали в процессе высокотемпературного обжига, влияющие на физико-химические свойства и срок эксплуатации облицовочных панелей, остается актуальной научной задачей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90223 «Разработка технологии энергосберегающих стальных антивандальных архитектурно-строительных панелей с внешним стеклоэмалевым покрытием и внутренним теплоизоляционным наполнителем», а также при финансовой поддержке в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации № 075-15-2022-1111 выполнены аналитические исследования сырьевых материалов в п. 3.1 диссертации.

Степень разработанности темы исследования. Исследования в области технологии эмалирования металлов проводятся научными коллективами: Национального Томского политехнического университета (О.В. Казьмина) – химически стойкие покрытия на основе эмали; Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (Е.А. Яценко, А.В. Рябова) – основы ресурсосберегающих технологий однослойных стеклокомпозиционных функциональных покрытий для металлов, а также другие группы исследователей. Исследований в области эмалирования стальных архитектурно-строительных панелей ранее не проводились.

Целью работы является разработка физико-химических принципов синтеза составов атмосферостойких стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для защиты стальных облицовочных панелей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение областей стеклообразования, разработка новых составов и установление технологических параметров синтеза покровных стекловидных

и стеклокристаллических эмалевых покрытий для защиты стальных облицовочных панелей;

2. Установление зависимости влияния количества и соотношения основных оксидов в составе эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей с широким температурным диапазоном эксплуатации (влажность до 99 %, перепады температур от -30 до $+450$ °С, солевой туман) на их атмосферную стойкость;

3. Установление оптимального вида и количества комплексной модифицирующей добавки, способствующей повышению атмосферной стойкости эмалевых покрытий;

4. Исследование физико-химических процессов, протекающих при синтезе эмалевых покрытий оптимальных составов на поверхности сталей различных марок;

5. Разработка методики оценки антивандальных свойств эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей.

Научная новизна работы:

1. Установлены области и закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$, в которой могут быть синтезированы эмалевые покрытия, характеризующиеся значениями структурных показателей ψ_{B} , $f_{\text{Si,B,Al}}$, обеспечивающими формирование единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности и их заданные технологические и технико-эксплуатационные свойства и разработаны новые составы эмалевых покрытий с высокой атмосферной стойкостью, что позволяет эксплуатировать эмалированные облицовочные панели в широком температурном диапазоне (перепады температур от -30 до $+450$ °С, влажность до 99 %, солевой туман).

2. Установлена зависимость влияния количества и соотношения основных оксидов в составе эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей на их склонность к дефектообразованию и выявлено, что оптимальное соотношение стеклообразователей $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ для белых покровных эмалей – 3,2–3,6, для прозрачных покровных – 3,0–4,4, а соотношение модификаторов

$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ для белых покровных эмалей 1,6–1,9, для прозрачных покровных – 11,5–15,0, что способствует формированию более прочных связей аморфной стеклообразной структуры, обеспечивающей оптимальные вязкостные характеристики расплава.

3. Установлены закономерности влияния комплексной модифицирующей добавки ($\text{K}_2\text{O}=0,6(0,4)\cdot\text{R}_2\text{O}$ и $\text{MoO}_3=0,1\%$), снижающей поверхностное натяжение расплавов эмалевых покрытий в процессе их формирования на загрунтованной стальной основе при обжиге, что способствует образованию высокополяризованных катионов K^+ и комплексов анионов $[\text{MoO}_4]^{2-}$, действие которых в поверхностном слое расплава стекла направлено на уменьшение площади его поверхности, что обеспечивает бездефектное формирование покровных эмалей.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлены физико-химические закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ для получения эмалевых покрытий путем варьирования значений показателей связанности алюмоборокремнекислородного каркаса и установлено, что их значения должны лежать в диапазоне $\psi_{\text{B}} = 1,18-1,40$, $f_{\text{Si,B,Al}} = 0,38-0,40$ для белых и $\psi_{\text{B}} = 1,06-1,56$, $f_{\text{Si,B,Al}} = 0,46-0,48$ – для прозрачных эмалей.

2. Выявлены закономерности модификации составов с целью предотвращения дефектообразования посредством изменения поверхностной активности силикатных расплавов частичной заменой R_2O оксидом калия в количестве 30 % в грунтовом покрытии Г1.4, 60 и 40 % в покровных Б4 и П2 соответственно, а также введением поверхностно-активного иона молибдена в количестве 0,1 %, что позволяет получать качественные эмалевые покрытия для стальных облицовочных панелей с высокой атмосферостойкостью.

3. Установлены особенности физико-химических процессов, происходящих при формировании грунтовых и покровных эмалей на стали и микро- и макроструктура системы сталь–эмаль, обеспечивающие прочное сцепление субстрата и покрытия, а также зависимость влияния температурно-временного

режима обжига эмалевых покрытий на их структуру и свойства.

4. Разработаны составы грунтовых стеклоэмалевых покрытий в стеклообразной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ с разной степенью тугоплавкости и высокой прочностью сцепления в системе сталь–эмаль. Выявлен состав комбинированного грунтового покрытия состава КГЭ-40-30-30, мас. %: SiO_2 43,1; B_2O_3 20,4; Al_2O_3 5,9; Na_2O 19,8; TiO_2 0,6; CaF_2 7,4; MnO_2 0,3; Co_2O_3 0,7; NiO 1,8 с интервалом обжига 810–860 °С, ТКЛР $109,92 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, толщиной 0,10–0,15 мм, прочностью сцепления 4–5 баллов и растекаемостью 61 мм.

5. Разработаны две серии покровных эмалей в стеклообразной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ для защиты стальных облицовочных панелей и выявлены оптимальные Б4 (белая) и П2 (прозрачная), характеризующиеся следующими свойствами: ТКЛР – 96,28; $102,73 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; растекаемость – 47; 48 мм; 4 %-ой уксусной кислоте – класс А; ударная прочность – 0,39 (0,04) Дж (кгс·м); водостойкость – 0,50; 0,49 г/м²сут; стойкость к водяному пару – 1,30; 1,28 г/м²сут; термическая стойкость – нет дефектов после двух циклов испытания.

6. Разработаны 9 составов эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей различных цветов и оттенков с показателями цвета RGB: пастельно-бирюзовый (127; 181; 181), темный хаки (189; 183; 107), зеленый папоротник (79; 121; 76), миндаль Крайола (234; 221; 796), папоротник Крайола (135; 190; 114), нарциссово-желтый (220; 157; 0), миртовый (33; 66; 30), дынно-желтый (244; 165; 0), шафраново-желтый (248; 205; 68) для разнообразия внешнего облика зданий и сооружения в зависимости от их сферы использования.

7. Предложена методика оценки антивандальных свойств облицовочных панелей с различными покрытиями, заключающаяся в определении таких параметров как: устойчивость к механическому воздействию, к нанесению и последующему удалению «граффити», огнестойкость, светостойкость.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационной работы является комплексный анализ системы «сталь–

эмаль». Идея базируется на результатах анализа фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области теории стеклообразования алюмоборосиликатных стекол для синтеза эмалевых покрытий.

Исследование свойств эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей производили с применением рентгенофлуоресцентного метода (спектрометр ARLQUANT'X), сканирующей электронной микроскопией (оптический микроскоп ПОЛАР 1), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3), цветовые характеристики (спектрофотометр DTP22 X-Rite Color Digital Swatchbook). ТКЛР, растекаемость, водостойкость, кислотостойкость, щелочестойкость, прочность сцепления, атмосферостойкость и др. определяли с использованием действующих ГОСТов.

Положения, выносимые на защиту:

- структурные особенности стеклообразования алюмоборосиликатных стекол и синтез составов атмосферостойких эмалевых покрытий для стали;
- технологические параметры синтеза и зависимость влияния количества и соотношения основных оксидов в составе стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий с широким температурным диапазоном эксплуатации;
- характер влияния комплексной модифицирующей добавки на бездефектное формирование эмалевых покрытий на стали;
- механизм температурно-временной трансформации покрытия на стали до и после его модификации;
- физико-химические особенности формирования фазового состава композиции сталь–эмаль;
- методология оценки антивандальных свойств облицовочных эмалированных стальных панелей.

Достоверность результатов работы подтверждается достаточным объемом лабораторных экспериментальных исследований; осуществлением комплексных исследований с использованием современных физико-химических

методов анализа; воспроизводимостью экспериментальных данных и соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки представленным в публикациях других ученых.

Апробация работы. Результаты диссертационных исследований докладывались на 5 научных конференциях, в том числе на VII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные науки сегодня» (США, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Интеллектуальный и научный потенциал XXI века» (г. Казань, 2016 г.); 8-ая Международной конференции «Стеклопрогресс – XXI», (г. Саратов, 2016 г.); материалы V Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников «Результаты исследований – 2020» (г. Новочеркасск, 2020 г.); International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2021) (г. Севастополь, 2021 г.).

Внедрение результатов исследования. Опытно-промышленная апробация разработанных новых модифицированных составов эмалевых покрытий различных цветов и оттенков для антивандальных стальных облицовочных панелей осуществлялась в производственных условиях ООО «ТД Сила Дон» (г. Ростов-на-Дону).

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 18 научных работах, в том числе: 6 – в изданиях, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России; 2 – в иных зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science; 2 – патента РФ на изобретение.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность модифицирования составов эмалевых покрытий для стальных панелей. Разработаны и запатентованы составы стеклоэмалевых покрытий для стали. Принято участие в апробации и внедрении результатов работы.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического описания литературных источников и приложений. Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, включающего 43 таблицы, 48 рисунков, список литературы из 152 наименования и 1 приложения.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЭМАЛИРОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

1.1 Сравнительные характеристики облицовочных панелей

Современная строительная отрасль использует различные материалы для наружной и внутренней отделки зданий, которые включают помимо декоративных штукатурных растворов различные виды плитки, натуральный и искусственный камень, облицовочные панели. К тому же, облицовочные материалы должны иметь высокие эксплуатационные характеристики. Это обусловлено тем, что качество и технология выполнения наружной отделки, а также используемые материалы напрямую влияют на долговечность зданий и сооружений, их архитектурный дизайн и функционал. [1]

Развитие строительной отрасли способствовало появлению новых современных материалов для наружной облицовки, характеризующихся высокими физическими, экономическими и энергетическими показателями. Именно такими и являются стеновые панели, удешевляющие строительство домов, продлевающие срок их эксплуатации, и, одновременно, выполняющие функцию защитного барьера от неблагоприятных метеорологических условий и ультрафиолета, негативно воздействующих на поверхность стен, практически из любого стройматериала. [2] Облицовочные панели, отличающиеся многообразием, и могут использоваться для оформления не только частных домов, но и промышленных или производственных объектов и коммерческой недвижимости. Как правило, панели применяют для обшивки зданий из пеноблоков и иных материалов, не отличающихся привлекательностью и стойкостью к воздействию факторов окружающей среды.

Облицовочные панели позволяют не только разнообразить внешний облик зданий и сооружений и придать ему уникальность, но и обеспечить высокие эксплуатационные характеристики, что является основополагающим при выборе отделочных материалов. Для этого необходимо прежде всего

определить функциональную нагрузку, помимо эстетической, которые должна нести отделка зданий и сооружений, а также знать технические параметры здания, несущую способность плит перекрытия и особенности климата и условия эксплуатации.

Универсальность облицовочных панелей состоит в том, что с их помощью возможно проведение полной реконструкции зданий прошлых поколений, которые возводились из кирпича, бетона и дерева, так и для чистовой отделки фасадов современных каркасных, СИП-домов и домов из крупноформатных блоков. Также использование данных панелей будет способствовать созданию современного урбанистического дизайна станций метрополитенов и тоннелей в больших городах.

Преимущества использования облицовочных панелей еще и в том, что их монтаж не требует дополнительного выравнивания и подготовки стен здания, а также позволяет придать разнообразную текстуру наружной поверхности зданий и сооружений. Современный рынок отделочных материалов довольно разнообразен и фасадные плиты могут быть изготовлены из различных материалов (металла, керамики, ПВХ, дерева), а их монтаж может производиться в вертикальном или горизонтальном положениях.

Далее проведен сравнительный анализ существующих на данный момент времени облицовочных панелей и их основные технические характеристики (таблица 1.1). При этом пожарная опасность оценивалась в соответствии с федеральным законом от 22.07.2008 № 123-ФЗ (ред. от 30.04.2021) «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности», по которому строительные материалы характеризуются определенными свойствами – горючесть, воспламеняемость, способность распространения пламени по поверхности, дымообразующая способность, токсичность продуктов горения – и делятся на классы в соответствии с таблицей, представленной на рисунке 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнение некоторых типов облицовочных панелей

Наименование	Стойкость	Физические параметры	Температура эксплуатации	Срок эксплуатации	Огнестойкость	Стойкость к воздействию H ₂ O	Пожарная опасность	Цена за кв.м
ПВХ	Устойчив к влажности, гниению и прямым солнечным лучам	Масса – не более 5 кг/м ² . Толщина 0,8–1,4 мм.	В пределах – 50 – +50 градусов	30 лет	Плавится при высоких температурах	Стойкие (незначительное потемнение цвета)	КМ2 (Г1, В2, Д2, Т2)	1000–2200
Металлические	Устойчивость к механическим повреждениям, стойкость к открытому огню и низким температурам	Уровень морозостойкости 200-300 циклов. Толщина 0,55 мм	В пределах от –50 – +120 градусов. Вес 5 кг	Свыше 30 лет	Не поддерживает горение, не плавится при пожаре	Стойкие (незначительное потемнение цвета)	КМ0	300
Металлические с ПВХ покрытием	Устойчивость к механическим повреждениям. Изменение цвета при воздействии солнечного света	Шумопоглощение – 20 дБ. Прочность на изгиб – 118 МПа. Масса от 7 до 9 кг/м ² . Толщина 0,5–0,7 мм.	В пределах – 50 – +50 градусов.	Свыше 30 лет	Оплавление ПВХ покрытия при открытом огне	Стойкие (незначительное потемнение цвета)	КМ1 (Г1, В1, Д2, Т2)	300–700
Металлокерамические (эмалированные)	Стойкость к коррозии, гниению, открытому огню, низким температурам, химическим веществам и механическим повреждениям		В пределах – 60 – +800 градусов. Толщина 200 мм	Свыше 50 лет	Не поддерживает горение, не плавится при пожаре.	Стойкие	КМ0	1800–4500

Свойства пожарной опасности строительных материалов	Класс пожарной опасности строительных материалов в зависимости от групп					
	КМ0	КМ1	КМ2	КМ3	КМ4	КМ5
Горючесть	НГ	Г1	Г1	Г2	Г3	Г4
Воспламеняемость		В1	В2	В2	В2	В3
Дымообразующая способность		Д2	Д2	Д3	Д3	Д3
Токсичность		Т2	Т2	Т2	Т3	Т4
Распространение пламени		РП1	РП1	РП2	РП2	РП4

НГ (негорючий) – каменная вата, натуральный камень, стекло
 Г1 (слабогорючий) – гипсокартон
 Г4 (сильногорючий) – пластиковые облицовочные панели, некоторые типы пенопласта
 В1 – трудно воспламеняемые – ДВП (древесно-волоконистые плиты)
 В3 – легко воспламеняемые – рубероид
 Д1 – с низкой дымообразующей способностью – полистиролбетон
 Д3 – с высокой дымообразующей способностью – материалы из ПВХ
 Т1 (малоопасные) – бумага
 Т4 (чрезвычайно опасные) – некоторые типы полимерных материалов

*Виды материалов приведены в качестве примера.

Рисунок 1.1 – Классы пожарной опасности для строительных материалов

Анализ приведенных технических характеристик облицовочных панелей из различных материалов показал, что с точки зрения пожарной безопасности панели ПВХ и металлических с полимерным покрытием относятся к классу КМ2 и КМ1 соответственно, а именно являются горючими, воспламеняемыми, способны распространять пламя по поверхности, выделению токсичных продуктов горения и дымообразованию. Металлические и эмалированные панели относятся к классу КМ0 в соответствии, с которым являются негорючими (НГ), что значительно повышает их безопасность при эксплуатации, что расширяет сферы использования.

Поливинилхлоридный (ПВХ) фасадный материал, применяемый для отделки зданий, устойчив к коррозии, легко крепится, не нагружает несущие стены, но не имеет хорошей звуко- и теплоизоляции, в результате чего перед монтажом данных панелей необходимо производить гидроизоляционные работы, так как данный вид отделки является исключительно декоративным. Технические свойства позволяют использовать профиль на зданиях из СИП-панелей и каркасных домах. Как показывает практика, основная ценность фасадных плит из ПВХ – в большом разнообразии расцветок и фактур, за счет чего удастся расширить внешний вид зданий и сооружений. Но наряду с этим, анализируя эксплуатационные свойства, можно сказать, что материал довольно хрупок и не рекомендуется ПВХ-панелями облицовывать здания в регионах с высокой минусовой температурой. Несмотря на то, что ПВХ-панели легче относительно любого из представленных материалов, по цене и своим

характеристикам, свойствам и особенностям они уступают им.

Металлические панели же изготавливаются либо из оцинкованной стали, либо из алюминия и имеют в среднем толщину 0,55 мм. Среди основных достоинств можно выделить их влагонепроницаемость, пожаробезопасность и высокие механические свойства, прочность на изгиб. Классификация панелей основана на их внешнем виде (могут имитировать дерево, камень или кирпичную кладку) и используемом металле (сталь, алюминий). Профили панелей могут быть гофрированные, гладкие, с перфорацией или различными тиснениями. Сверху металл может быть покрыт оксидными, органическими и неорганическими покрытиями, которые защищают металл и придают ему различные цвета и оттенки. В отличие от стальных панелей алюминиевые не накапливают статическое электричество, однако этот цветной металл является более дорогим и менее долговечным облицовочным материалом.

Следующий вид панелей – оцинкованная сталь, которая сверху покрывается слоем ПВХ, полиэстером или пластизолом, что понижает огнестойкость данного вида изделия. Лицевая сторона имеет защитно-декоративное полимерное покрытие, которое не только защищает материал, но и создаёт эстетически привлекательный внешний вид, а также различные цвета и текстуру. Такой материал используется при облицовке фасадов зданий и сооружений и производится в виде сайдинга (длинных балок), прямоугольных плиток или квадратных модулей. Для коррозионной стойкости металл обязательно покрывается дополнительным антикоррозийным покрытием. Толщина оцинкованного металла составляет 0,5–0,7 мм, что придает им легкость и экономичность. Однако такие конструкции подвержены деформации, накапливают статическое электричество и требуют дополнительного слоя теплоизоляции.

Металлокерамические панели представляют собой листы из стали с нанесенной стекловидной эмалью, повышающей жесткость и долговечность, а также придающие высокую устойчивость к агрессивным средам. Наряду с остальными разновидностями покрытий плит, материал из металлокерамики более устойчив к температурным изменениям (выдерживает перепады

температур от –60 градусов до +500) и механическим повреждениям, характеризуется высокой стойкостью к агрессивным воздействиям химических веществ, низкой пористостью, стойкостью к истиранию, негорючестью и сроком эксплуатации более 50 лет. Металлокерамические панели получили применение при облицовке объектов общественных зданий и сооружений, транспортной инфраструктуры. Несмотря на это, только эмалевые покрытия класса АА и А могут противостоять воздействию влажной атмосферы, воздействиям отрицательных температур и удалению надписей с панелей при антисоциальном поведении. [3–12]

В таблице 1.2 представлен сравнительный анализ физико-механических и качественных характеристик различных видов покрытий для стальных облицовочных панелей.

Таблица 1.2 – Сравнительный анализ эмалевых и полимерных покрытий

Вид испытания	Значения характеристик покрытий			
	Эмалевое белое покрытие 2С/2F (ЭСП-117, 210)	Эмалевое белое покрытие 1С/1F	Аппаратурные эмали 3С/3F (УЭС-300)	Полимерное
Твердость по шкале Мооса	6	6	6	2
Абразивостойкость после 150 циклов	2 г/м ²	2 г/м ²	2 г/м ²	4 г/м ²
Стойкость к истиранию	Стойкое	Стойкое	Стойкое	Не противостоит очищающим средствам
Влагостойкость, класс/потери массы, г/м ²	Класс АА/0	Класс АА/0	Класс АА/0	Класс В/2
Стойкость к холодной кислоте	класс А	класс В	класс АА	класс В
Стойкость к горячей кислоте	3 г/м ²	6 г/м ²	1 г/м ²	12 г/м ²
Температура обжига	850 °С	700 °С	860 °С	180...200 °С
Температурный диапазон эксплуатации	+5...+450 °С	+18...+450 °С	+18...450 °С	–20...+50 °С
Атмосферная стойкость	Не стойкое	Не стойкое	Стойкое	Не стойкое

Анализ физико-механических свойств показал, что по твердости, абразивостойкости и стойкости к истиранию эмалевое покрытие превосходит полимерное, что обеспечивает их высокую стойкость к механическим

воздействиям таким как царапанию и трению. В связи с тем, что защитную функцию предопределяет химическая стойкость к различным видам реагентов, то был проведен анализ к холодной (лимонная кислота при комнатной температуре) и горячей (кипящая лимонная кислота) кислоте, как наименее агрессивных агентов. Установлено, что полимерные покрытия относятся к классу В и характеризуются потерей массы при кипячении 12 г/м^2 , а эмалевые покрытия различного предназначения относятся к классам АА, А и В с потерей массы при кипячении $1\text{--}6 \text{ г/м}^2$. Однако только эмалевые покрытия класса АА и А способны быть стойкими к влажной атмосфере, действию отрицательных температур и к удалению надписей с панелей при антисоциальном поведении.

Таким образом, среди всех существующих на данный момент облицовочных панелей наиболее высокими эксплуатационными и прочностными показателями обладают стальные эмалированные панели. [13] Применение эмалированного металла в строительстве обусловлено рядом ценных свойств, которые отличают эмалированные изделия от прочих строительных материалов: возможность получения разнообразных окрасок и текстуры поверхности; стойкость поверхности под воздействием атмосферы и солнечных лучей; высокая коррозионная устойчивость; малый вес, легкость и быстрота монтажа; огнестойкость; простота очистки; возможность механизации изготовления деталей при серийном производстве. [14–19] Широкий спектр цветовых возможностей и разнообразие форм сделают неповторимым любой проект. По заданию заказчика на металлокерамические панели может быть нанесен текст и рисунок. Поэтому применение стальных облицовочных эмалированных панелей является перспективным при эффективном строительстве, так как они являются качественным и долговечным облицовочным материалом.

1.2 Облицовочные стальные панели с внешним стекловидными и стеклокристаллическими эмалевыми покрытиями

Применение эмалированного металла в строительстве обусловлено

рядом ценных свойств, которые отличают эмалированные изделия от прочих строительных материалов: [2]

- на эмалированных панелях нет накопления статического заряда, пыль к ним не притягивается, клеящие и другие химические вещества, и краски, например от граффити, легко удаляются со стеклообразных эмалированных поверхностей, которые стойки к воздействию кислот и щелочей, позволяя удалять граффити и загрязнения с использованием органических растворителей;

- эмаль химически инертна, биологически стойка и имеет абсолютную влагостойкость, что предотвращает возникновение плесени и позволяет эмалированные стальные панели использовать в туннелях и метрополитенах;

- на солнце данные панели не подвергаются цветовым изменениям, поэтому внешний вид здания, отделанного такими панелями, долго будет оставаться новым, и длительное время не потребует ремонта, тогда как даже лучшая штукатурка теряет свой естественный цвет на солнце, со временем начинает осыпаться;

- уменьшение нагрузки на фундамент дома благодаря небольшому весу при повышенной прочности и долговечности;

- панели можно использовать как в отделке объектов с повышенной пожароопасностью или в условиях высоких температур, так и для отделки наружных помещений, где температура зимой опускается намного ниже нуля. Материал не подвержен горению, а значит, более безопасен, чем пластик или дерево. При использовании в помещениях с высокой температурой данные панели не выделяют ядовитые испарения;

- благодаря высокой твердости (по шкале Мооса 6 ед.) данные стальные панели с эмалевым покрытием стойки к механическому воздействию, в том числе к царапанию и деформированию.

Анализ современных эмалировочных производств облицовочных стальных панелей позволил выявить всего три российских предприятия, выпускающих эмалированные панели в незначительных масштабах: ООО «Эмаль» (г. Магнитогорск), ОСП «Национальные Инвестиции»

(г. Москва) и ООО «Баутрейд» (г. Москва), которые в качестве стеклогранулята для получения белых эмалей используют фритты импортных производств (ЕМО-FRITE, FERRO и др.), которые имеют высокую стоимость и на данный момент времени их поставки в Россию прекращены. Выпуск же стеклогранулята отечественными производителями весьма незначителен (ООО «ММК-Лысьвенский металлургический завод», г. Лысьва) и не удовлетворяет выбор существующих эмалировочных производств ни по стоимости стеклогранулята, которая высока из-за высокой стоимости сырьевых материалов зарубежного производств, ни по качеству, так как продукция характеризуется нестабильными качественными характеристиками и составом, а также технологическими свойствами, что приводит к большому количеству брака готовых изделий.

Анализ существующих эмалевых покрытий для защиты стали позволил выявить несколько химических составов (таблица 1.3), которые используются либо для бытовых изделий, эксплуатирующихся только при положительных температурах и низкой атмосферной влажности, либо для химической аппаратуры, бездефектность покрытия которой обеспечивается повышенной толщиной слоя (до 1 мм).

Таблица 1.3 – Эмалевые покрытия для стальных изделий

Эмалевые покрытия	Содержание оксидов, мас. %													
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Co ₂ O	CaO	Li ₂ O	ZrO ₂	SrO	F
Эмалевое белое покрытие 2С/2F (ЭСР-117)	42,5	16,6	12,7	4,3	2,6	1,6	2,6	18,6	0,7	–	–	–	–	5,7
Эмалевое прозрачное покрытие 2С/2F (ЭСР-210)	49,0	14,0	17,0	10,5	–	–	2,5	–	–	7,0	–	–	–	10,0
Эмалевое белое покрытие 1С/1F	30,3	15,2	17,2	3,0	2,0	–	7,5	16,0	–	–	8,8	–	–	–
Аппаратурные эмали 3С/3F (УЭС-300)	64–69	2–3	10–11	–	–	–	2,5–3,0	–	1,5–2,0	1,8–2,0	4,5–5,5	6–7	2,0–2,5	–

Поэтому разработка новых составов эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей в настоящий момент весьма актуальна. Далее проведен анализ патентной документации в области разработки стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий для облицовочных стальных панелей, который позволил установить, что перед научными коллективами, занимающимися разработкой облицовочных панелей, стоит проблема выбора материала внешнего покрытия с высокими механическими свойствами и химической стойкостью. В результате установлено, что патенты в области облицовочных панелей с эмалевыми покрытиями отсутствуют, а есть лишь незначительное количество патентов в области разработки составов белой эмали для бытовых изделий. В результате установлено, что в основном изобретения касаются конструкций навесных панелей (Япония № 1995003015, Россия № 2013135988/03), а также патенты на эмалевое покрытие, нанесение которых производится с неоднократным повторением обжига при высоких температурах, что ведет к деформации металлического изделия (Россия № 2018125488).

Однако и в России, и в зарубежных странах проблемами эмалирования стальных изделий, в т.ч. стальных панелей, занимается небольшое количество ученых, включая исследования в области разработок новых технологий нанесения и формирования эмалевых покрытий [14, 20], в области синтеза новых составов эмалевых покрытий [21–23], а также исследования свойств эмалевых покрытий [24–26].

Поэтому, эмалирование стальных облицовочных панелей является еще весьма неизученной областью. Отсутствуют также физико-химические принципы синтеза состава покрытия в зависимости от вида и назначения эмалируемых панелей и их необходимых эксплуатационных свойств.

Необходимо также отметить, что все изученные работы имеют, в основном, прикладной характер и исследованиям фундаментальных физико-химических процессов, которые протекают в материале покрытия и металле, и обобщению результатов, которые они дают, уделяется очень мало внимания.

Таким образом, в литературе отмечается перспективность и

актуальность разработки, синтеза, технологических и физических свойств эмалевых покрытий отечественного производства для стальных облицовочных панелей.

1.2.1 Требования к эмалевым покрытиям для стальных облицовочных панелей

Эмалевые покрытия для архитектурных деталей должны обеспечивать высокую химическую устойчивость покрытия в условиях длительных воздействий атмосферы и стабильность окраски. Наиболее пригодными оказываются эмали, относящиеся к высшим классам кислотоустойчивости. [19] Коррозия развивается очень быстро даже при наличии дефектов на обратной поверхности изделия. При облицовке больших поверхностей чрезвычайно важно достигнуть при изготовлении и обеспечить при эксплуатации отсутствие разнотонности и стабильность окраски. Это обеспечивается тщательным контролем производства, начиная от подготовки сырья и заканчивая температурно-временным режимом обжига эмали, незначительные отклонения в котором могут вызвать изменения окраски эмали на металле.

При эмалировании стальных облицовочных панелей наиболее подходящими для получения эмалей белых и пастельных цветов являются стеклокристаллические титановые эмали, а для получения эмалей ярких цветов – стекловидные с добавками пигментов при помоле. Применение покрытий с различной текстурой поверхности и разной степенью блеска позволяет создавать декоративные эффекты, для чего на помол шликера необходимо вводить тугоплавкие добавки минеральных веществ (тонкоизмельченный кварцевый песок, глинозем, диоксид титана), малорастворимых в эмалевом расплаве.

Благодаря анализу нормативных документов, которые регламентируют свойства эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей, был выявлен ряд требований, представленный в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Перечень нормативных документов, регулирующих свойства эмалевых покрытий для облицовочных панелей

№	Обозначение	Наименование	Область применения
1	ГОСТ 24788-2001, ГОСТ 24788-2018	Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия.	«Настоящий стандарт распространяется на группу однородной продукции - стальную хозяйственную эмалированную посуду (далее - посуду), используемую для приготовления пищи, хранения и переноски пищевых продуктов, сервировки стола, санитарно-гигиенических и других хозяйственных нужд.» [27, 28]
2	ГОСТ 52569-2006	Фритты. Технические условия.	«Настоящий стандарт распространяется на фритты, предназначенные для получения эмалевых покрытий, защищающих поверхность изделий из стали и чугуна от воздействия агрессивных сред в соответствии с функциональным назначением изделий.» [29]
3	ГОСТ 24405-1980	Эмали силикатные (фритты). Технические условия.	«Настоящий стандарт распространяется на силикатные грунтовые, покровные и бортовые эмали (фритты), представляющие собой силикатные стекла, содержащие в основе окислы кремния, бора, натрия, алюминия и другие окислы, предназначенные для нанесения на поверхность хозяйственной посуды из низкоуглеродистой тонколистовой холоднокатаной стали.» [30]
4	ТУ 5285-007-50531895-2012	Фасадно-облицовочные панели. Технические условия.	«Настоящие технические условия распространяются на фасадно-облицовочные панели с защитным покрытием и без него, изготавливаемые на профилегибочных и кромкогибочных линиях, и предназначенные для применения в строительстве для облицовки стеновых ограждений, включая навесные вентилируемые фасады.»
5	ТУ 1470-002-12580801-2003	Лист стальной эмалированный облицовочный и отделочный	«Настоящие технические условия распространяются на фасадно-облицовочные панели с защитным покрытием для стального эмалированного облицовочного и отделочного листа.»

Выявлено три ГОСТа и два ТУ по эмалированию стальных изделий, однако составы для эмалирования стальных облицовочных панелей в них отсутствуют. Анализ литературы позволил установить перечень требований по физико-химическим и технологическим свойствам, которые представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Физико-химические и эстетико-потребительские свойства эмалевых покрытий

№	Наименование свойства	Значения
1	ТКЛР, ГОСТ Р 52569-2018	$(90-120) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$
2	Растекаемость, ГОСТ Р 52569-2018	30–60 мм
3	Толщина, ГОСТ 24788-2018	Не менее 0,2 мм
4	Химическая стойкость к 4 %-ой уксусной кислоте, ГОСТ 24788-2018	Не ниже класса А
5	Химическая стойкость к 10 %-ой кальцинированной соде, ГОСТ Р 52569-2018	Не ниже класса А
6	Стойкость к холодной кислоте, ГОСТ 29021-91	Не ниже класса А
7	Стойкость к горячей кислоте, ГОСТ 29020-91	Не выше 10 г/м ²
8	Водостойкость после кипячения в воде в течение 48 ч	Не более 0,50 г/м ² сут
9	Водостойкость после воздействия водяного пара в течение 48 ч, ГОСТ 24788–2018	Не более 1,30 г/м ² сут
10	Цветовой оттенок, ГОСТ Р 52569-2018	В соответствии с образцом, согласованным в установленном порядке
11	Коэффициент диффузного отражения по МС-20 (белизна), ГОСТ Р 52569–2006	Не менее 75 %
12	Толщина покрытия, ГОСТ 24788-2018	Не более 0,3 мм
13	Ударная прочность, ГОСТ 24788-2018	0,29 (0,03) Дж (кгс·м)
14	Твердость покрытия, ГОСТ Р 52569-2018	Не менее 5 ед. по шкале Мооса
15	Термическая стойкость после двух циклов испытания (20 °С— 100 °С—20 °С—232 °С—20 °С), ГОСТ 24788-2018	Не должно иметь трещин и отколов
16	Атмосферная стойкость, ГОСТ 9.401-2018	Стойкое

Таким образом, в результате анализа нормативной документации были установлены и сформированы основные требования, которыми должно обладать синтезированные эмалевые покрытия для стальных облицовочных панелей.

1.2.2 Металл для эмалирования облицовочных панелей

Как было сказано ранее к числу наиболее надежных средств защиты металлических изделий от коррозии можно отнести эмалирование, сочетающее прочностные свойства металла с высокой химической стойкостью стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий. [31–33] При этом без качественного металла невозможно стабильно получать высококачественные

эмалированные изделия даже при условии тщательно отработанной технологии нанесения покрытий.

Эмалированию подвергают аппараты и различные детали (мешалки, решетки, вентили, клапаны и т.д.), санитарно-технические изделия (ванны, мойки, раковины), детали холодильников, газовых плит, строительные фасадные панели, разнообразную техническую и хозяйственную посуду. [8, 34–36] Все эти изделия выполняют из сравнительно дешевых металлов – стали и чугуна, а в некоторых случаях из алюминия, титана или биметаллов.

Технология изготовления и эмалирования заготовок из указанных металлов неодинакова, различны также и условия эксплуатации эмалированных изделий, также и различна способность этих металлов к эмалированию. Например, объемные изменения при обжиге стали меньше, чем в случае чугуна и сплавов на основе алюминия, так как в последних они необратимы. Взаимодействие стали с водородом в технологических процессах эмалирования оказывает решающее влияние на качество покрытия, тогда как при эмалировании чугуна оно заметно слабее. [37] Состояние поверхности также влияет на сцепление эмали со сталью, причем значительно сильнее, чем с чугуном, алюминием или с титаном. Для гарантии высоких защитных свойств покрытий важно обеспечить отсутствие дефектов на эмали и высокую ее сплошность, что в значительной мере зависит от состава металлов и методов подготовки поверхности изделий. [38–43] Значение качества металла также важно при производстве эмалированных изделий, поскольку это связано с покрытием эмалью сравнительно тонкостенных изделий. Нередки случаи, когда устранить дефекты на эмалевом покрытии удастся лишь после замены используемой партии металла. Появление массового брака по вине металла приносит большие убытки, так как расход металла и стоимость эмалирования достаточно высоки. Ежегодная потребность в холоднокатаной листовой стали для эмалирования составляет около 10 % от выпускаемого объема проката. Поэтому в каждом конкретном случае эмалирования стальных изделий различного назначения необходимо выбирать оптимальную марку и особенности листового проката.

Для эмалирования облицовочных панелей применяют малоуглеродистые стали с содержанием углерода менее 0,025 %, структура которых в соответствии с действующими ГОСТ 380-2005 и ГОСТ 1050-2013 помимо железа и углерода может включать дополнительные примеси. Это связано не только с тем, что многие примеси в стали затрудняют процесс эмалирования, мешают получению хорошего сцепления и высокой сплошности эмалевого покрытия, но и с тем, что примеси в стали понижают ее вязкость и пластичность, затрудняют операции холодной штамповки и гибки, кроме того, снижают теплопроводность стали и затрудняют сварку. [41, 44, 45] Поэтому далее рассмотрим влияние примесей на качество эмалирования.

Вредное влияние углерода заключается в том, что в процессе обжига эмали он окисляется и выделяется в виде газов CO и CO₂, что вызывает образование пузырей на эмали. На стали, содержащей более 0,12–0,15 % C, трудно получить хорошее эмалевое покрытие, так как при $t > 700$ °C углерод начинает окисляться. Поэтому для эмалирования применяют стали с содержанием $C \leq 0,10$ % или специальным обезуглероживающим отжигом удаляют углерод с поверхности. Кроме того, углерод снижает температуру аустенитного превращения и тем самым способствует наводороживанию стали и короблению изделия в процессе обжига эмали. Углерод оказывает влияние на такие физические свойства стали, как коэффициент термического расширения, теплопроводность и др. При увеличении содержания углерода в стали появляются дефекты на эмалевом покрытии – черные точки, пузыри, вскипы, рыба чешуя.

Количество кремния в эмалируемых сталях обычно ограничивается 0,1–0,35 %, так как кремний считается вредным элементом. Однако кремний, будучи активным элементом, при высоких температурах защищает сталь от окисления, на железе окисная пленка обогащается оксидами кремния и благодаря этому скорость окисления сплава уменьшается. При этом установлено, что при эмалировании низколегированных сталей отсутствует связь между окисляемостью стали и сцеплением ее с эмалью. Содержание кремния не должно превышать 0,35 % в спокойных сталях, которые находят применение

для изготовления заготовок несложной формы под эмалирование, а при для заготовок при глубокой вытяжке как правило используется кипящая сталь с содержанием кремния менее 0,1 %, так как кремний сильно упрочняет феррит и затрудняет глубокую вытяжку стали в холодном состоянии.

В малоуглеродистой же стали наличие марганца в количестве 0,6–0,8 % практически не отражается на уровне ее окисленности, так как данный металл по химическим свойствам близок к железу. Марганец с железом образует твердый раствор в широком диапазоне концентраций, а в окалине распределяется равномерно и с углеродом образует карбид Mn_3C , аналогичный цементиту Fe_3C . Исследования, проведенные на больших партиях плавок малоуглеродистой стали с 0,06–0,08 % С, показали, что при 0,32–0,40 % Mn улучшается микроструктура стального листа, предотвращается выделение крупных включений цементита, размер феррита приближается к оптимальному, уменьшается неравномерность величины его зерна и улучшается штампуемость листовой стали.

Фосфор в количестве до 0,3–0,4 % повышает критическую точку A_{c3} и увеличивает сопротивление деформации стали при обжиге эмали, что благоприятно сказывается при эмалировании панелей больших размеров, так как при этом уменьшается коробление и прогиб. Фосфор, как и углерод, повышает прочность и твердость стали, однако при содержании более 0,05 % резко снижает пластичность. Фосфор относится к сильно ликвирующим элементам и при кристаллизации он распределяется крайне неравномерно, что усиливается в присутствии углерода и приводит к резкому снижению пластичности и особенно вязкости стали, поэтому количество фосфора в стали для холодной штамповки допускается до 0,05 %. В эмалируемой стали фосфор является более полезной примесью, чем углерод, если при изготовлении изделий не требуется глубокая вытяжка.

Сера почти не растворяется в железе и находится в виде сульфида марганца (MnS) ($t_{пл} = 1620$ °С) или сульфида железа (FeS) ($t_{пл} = 985$ °С), которая особенно вредно влияет на свойства стали, так как способствует развитию

красноломкости и хладноломкости. Сера в виде MnS менее вредна, однако при эмалировании присутствие обоих видов сульфида в стали нежелательно, потому что они способствуют абсорбции водорода при травлении и в процессе обжига эмали появляются пузыри, а при охлаждении на эмалированном изделии образуется обильная рыбья чешуя. Поэтому содержание серы ограничивается 0,03–0,04 %.

Во многих работах показано, что можно с успехом применять без грунтовое эмалирование сталей, легированных титаном. [9, 42, 44] Такие стали при обжиге не коробятся, они обладают повышенной прочностью и сопротивлением прогибу вследствие того, что титан очень сильно упрочняет ферритную структуру, сохраняющуюся вплоть до высоких температур обжига. Количество вводимого титана зависит от концентрации углерода в стали. В иностранной литературе рекомендуется отношение Ti/C от 4,2 до 27,5, однако на отечественных заводах придерживаются более умеренных пределов этого отношения – от 4 до 6. Так, например, при 0,08 % C в стали содержание титана колеблется в пределах 0,25–0,35 %. Свойства титанистой стали зависят не только от содержания титана и отношения Ti/C , но и от термической обработки стали. Даже при высоком отношении Ti/C можно получить сталь с хорошей пластичностью, хотя с повышением $Ti/C > 7$ она ухудшается. Титан с углеродом образует прочный карбид TiC . При $Ti/C > 4$ титан полностью соединяется с углеродом и распределяется в феррите в виде их включений. Растворимость карбидов титана в феррите и аустените ничтожно мала и почти не увеличивается с повышением температуры до 1300 °С. Поэтому в сталях с титаном полностью исключаются процессы старения, отсутствует критическая точка A_1 (перлит исчезает), сталь становится нечувствительной к режиму термической обработки. Титан способствует образованию более мелкозернистой структуры, равномерной по всей толщине листа. Однако при высокотемпературном нагреве до 1000 °С и более склонность к росту зерна стали с титаном больше, чем углеродистой стали. [44] Титан легко взаимодействует с кислородом, азотом, водородом, находящимися в стали, и образует с ними прочные

соединения. Поэтому стали с титаном почти не выделяют газов при обжиге эмали. Ценное свойство таких сталей состоит в том, что при эмалировании на них редко образуется «рыбья чешуя».

Содержание меди как случайной примеси в эмалируемой стали может быть довольно значительным (до 0,35 %). Относительно влияния меди на качество эмалевого покрытия существуют различные мнения. Медь способствует разрыхлению поверхности стали в процессе обжига эмали и тем самым улучшает сцепление. Однако из практики известно, что медь ухудшает сцепление. В работе [37] показано, что вредное влияние меди на сцепление состоит в том, что медь снижает скорость травления вследствие электрохимического осаждения и сглаживает рельеф поверхности.

Кроме рассмотренных примесей, эмалируемая сталь содержит иногда еще такие элементы, как хром и никель, содержание которых в стали находится в пределах 0,1–0,2 % и в таком количестве они почти не влияют на свойства стали. Согласно экспериментальным данным, в эмалируемых сталях допускается до 0,5 % Cr, а никель оказывает благоприятное влияние на процессы сцепления. Применяя никелевые стали, можно исключить из химического состава грунта добавки NiO, однако более экономично все же использовать NiO в качестве агента сцепления в грунте, чем вводить никель в сталь.

Влияние азота в малоуглеродистой стали сводится к усилению склонности стали к деформационному старению, которое отмечается при быстром и при медленном охлаждении. [44] При включении азота в сплав он формирует нитриты железа, которые являются довольно хрупким соединением и способны вызвать ухудшение технологических и прочностных характеристик металла.

Анализ всех возможных примесей и добавок, входящих в состав стали позволил выявить интервалы их содержания, в пределах которых возможно получение высококачественных защитных стеклоэмалевых и стеклокристаллических покрытий, представленных в таблице 1.6, а в таблице 1.7 представлены физические свойства данных малоуглеродистых сталей.

Таблица 1.6 – Химический состав холоднокатаного листа из стали

Компонент	C	Mn	Si	S, P	Cr	Ni, Co
Массовая доля элементов, %	0,05–0,09	0,25–0,45	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,10	≤ 0,25

Таблица 1.7 – Физические свойства малоуглеродистой стали

Свойство	Значения
Плотность ρ , г/см ³ (кг/м ³)	7,86 (7800)
ТКЛР α , К ⁻¹	(110–130)·10 ⁻⁷
Коэффициент теплопроводности k , Вт/(м·К)	58
Модуль Юнга E , ГПа	210
Модуль сдвига G , ГПа	80
Коэффициент Пуассона ν	0,28–0,30
Удельное электросопротивление (20 °С, 0,37–0,42 % углерода), Ом·м	1,71·10 ⁻⁷

Далее был проведен анализ производимого качественного проката для эмалирования на металлургических предприятиях РФ. Череповецкий металлургический комбинат («ЧерМК») (г. Череповец, Вологодская область) производит прокат для эмалирования по EN 10209 (DIN EN 10209) «Холоднокатанный плоский прокат мягких марок для эмалирования» как для классического (двухслойного) эмалирования марки DC04ЕК, DC06ЕК (марки 04 и 06 по ГОСТ 24244–2018), так и других марок для однослойного эмалирования. Металл обладает высокими механическими свойствами при глубокой и весьма глубокой вытяжке, не склонен к дефекту «рыбья чешуя», не имеет плен, расслоений, вкатанных пузырей и прочих дефектов проката.

Новолипецкий металлургический комбинат («НЛМК») (г. Липецк, Липецкая область) производит прокат для двухслойного и однослойного эмалирования марки 06ФБЮАР по ТУ 14-105-607-2000 и ТУ 14-105-608-2000 «Прокат тонколистовой холоднокатаный для одно- и двухслойного эмалирования из легированной стали марки 06ФБЮАР». По последнему ТУ прокат отличается повышенными механическими свойствами, более высокой ценой и содержит в составе значительное количество алюминия (0,02–0,07 %). [46]

Магнитогорский металлургический комбинат («ММК») (г. Магнитогорск, Челябинская область) выпускает прокат по ТУ14-101-321-2008 «Прокат холоднокатаный для эмалирования» марки стали 08ЮР, группы отделки

поверхности II, весьма глубокой вытяжки – ВГ, индекс для эмалированной посуды – а. Металл хорошо подвергается глубокой и весьма глубокой вытяжке методом холодной штамповки, имеет высокие механические свойства, прокатывается по толщине вблизи номинала с незначительными плюсовыми и минусовыми допусками, не имеет существенных металлургических дефектов по всему технологическому циклу производства эмалированных изделий.

Таким образом, сделан вывод о том, что тонколистовой холоднокатаный прокат для эмалирования выпускают три металлургических комбинатов РФ, продукция которых по качеству не уступает ведущим европейским фирмам, а по некоторым характеристикам он превосходит аналогичный прокат европейских производителей металлургической продукции, поэтому он может быть рекомендован российским производителям эмалированных изделий как отвечающий современным требованиям и обеспечивающий высокие качественные показатели по всему технологическому циклу производства эмалированных изделий. [46]

Далее на основании анализа существующих производств архитектурно-строительных панелей и ГОСТа 1050–2013 был установлен ряд марок отечественных эмалировочных малоуглеродистых сталей и их химические составы, удовлетворяющие выше представленным требованиям по составам и свойствам (таблицы 1.8 и 1.9).

Таблица 1.8 – Содержание примесей в малоуглеродистой стали

Марка стали	Массовая доля элементов, %										
	C	Si	Mn	S	P	Al	Cr	Ni	Cu	B	N
08 кп (по ГОСТ 1050–2013)	0,05–0,12	max 0,03	0,25–0,50	max 0,035	max 0,03	–	max 0,10	max 0,30	max 0,30	–	–
DC04ЕК (по ГОСТ 24244–2018)	max 0,08	–	max 0,50	max 0,05	max 0,03	–	–	–	–	–	–
DC06ЕК (по ГОСТ 24244–2018)	max 0,02	–	max 0,5	max 0,05	max 0,02	–	–	–	–	–	–
08ЮР (по ТУ14-101-321-2008)	0,05–0,07	–	–	0,012–0,025	0,008–0,018	0,025–0,050	0,02–0,04	0,02–0,06	0,03–0,07	0,001–0,0017	0,004–0,007

Марка стали	Массовая доля элементов, %										
	C	Si	Mn	S	P	Al	Cr	Ni	Cu	B	N
06ФБЮАР ЭI и ЭII (по ТУ 14-105-607-2000)	0,03– 0,08	0,01– 0,04	0,20– 0,30	max 0,025	max 0,02	0,02– 0,7	max 0,04	max 0,06	0,01– 0,10	0,001– 0,003	0,003– 0,006

Таблица 1.9 – Свойства холоднокатаных эмалировочных сталей

Марка стали	Предел текучести σ_T , Н/мм ²	Временное сопротивление разрыву σ_B , Н/мм ²	Относительное удлинение σ_4 , %	Коэффициент наводороживания H , %	
			Не менее		
В соответствии с ГОСТ 24244-2018	140–270	270–390	30	–	
08 кп	150–300	270–300	30–45	40	
DC06ЕК	220	260–340	34–36	50–60	
08ЮР	Не менее 196	Не менее 320	40,0–42,5	50,8–81,1	
06ФБЮАР	ЭI	Не более 240	260–360	32–36	50–60
	ЭII	–	–	–	40–50

Основным свойством представленных малоуглеродистых сталей является пониженный предел прочности, однако при этом вязкость и пластичность материала, напротив, высоки. Благодаря пластичности низкоуглеродистые составы успешно подвергаются холодной деформации, не утрачивая при этом своих технико-механических характеристик. Это связано с тем, что локальное перенапряжение распределяется по всей поверхности равномерно и предотвращает растрескивание. В таблице 1.8 указан также коэффициент наводороживания H , характеризующий склонность стали к образованию дефекта «рыбья чешуя», который определяется на приборе НГ-1-2М и по ТУ 14-106-607-2000 должен быть не менее 40 %.

Наиболее часто применяемая для эмалирования малоуглеродистая холоднокатаная конструкционная сталь марки 08кп, что означает кипящая сталь по степени раскисления с содержанием углерода до 0,08 %. Химический состав этого металла и свойства проката из него регламентируются ГОСТ 9045–93 «Прокат качественной холодной штамповки»,

ГОСТ 1050–2013 «Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия», ГОСТ 24244–80 «Прокат из малоуглеродистой стали для эмалированной посуды». Сталь 08кп является кипящей, отличается пористой структурой и большим количеством примесей, однако содержание вредных примесей серы и фосфора в составе сплава составляет не более 0,035 %, которые значительно ухудшают характеристики стали, делают ее ломкой при высоких и низких температурах (красноломкость и хладноломкость). Благодаря низкому содержанию углерода данная сталь характеризуется высокими показателями пластичности и ударной вязкости. Сталь 08кп является нелегированной и означает, что легирующие добавки в ее составе присутствуют в незначительных количествах, не влияющих на свойства металла.

Марка стали 08ЮР микролегирована бором и алюминием с их содержанием 0,001–0,0017 % и 0,025–0,050 % соответственно, которые в свою очередь придают металлу следующие свойства: бор – увеличивает прокаливаемость и делает чувствительной к перегреву; алюминий – повышает жаростойкость, окалиностойкость, вязкость и пластичность, нейтрализует вредное влияние фосфора.

На высокотехнологичную сталь для эмалирования марки 06ФБЮАР, предназначенной для однослойного и двухслойного эмалирования, тонколистовой холоднокатаный прокат распространяется ТУ 14-106-607-2000 «Прокат тонколистовой холоднокатаный для одно- и двухслойного эмалирования из легированной стали марки 06ФБЮАР» (ЭI – для однослойного, ЭII – для двухслойного эмалирования). Данный вид стали является легированной следующими элементами – ванадий, ниобий, алюминий, азот, бор, которые обеспечивают определенные свойства: ванадий – обеспечивает мелкозернистость стали, повышает твердость и прочность, увеличивает плотность стали, так как является хорошим раскислителем, а также снижает чувствительность стали к перегреву и улучшает свариваемость; ниобий – улучшает кислотостойкость стали и способствует уменьшению коррозии в сварных конструкциях;

алюминий – активный раскислитель, который делает сталь мелкозернистой, однородной по химическому составу, предотвращает старение, улучшает штампуемость, повышает твердость и прочность, увеличивает сопротивление окислению при высоких температурах; азот – за счет повышения индекса твердости улучшается износостойкость материала, увеличивается показатель усталостной прочности, появляется стойкая антикоррозионная защита, сохраняющаяся при контакте с водой, паром, воздухом; бор – увеличивает прокаливаемость и делает чувствительной к перегреву. [41, 44]

Таким образом, анализ всех существующих на сегодняшний день марок малоуглеродистых сталей для эмалирования, выпускаемых российскими предприятиями, позволил выявить оптимальную марку 08ЮР по составам, свойствам и объему производства как наиболее масштабно используемую в производстве эмалированных изделий и характеризующуюся средним содержанием углерода, незначительным содержанием легирующих компонентов и оптимальными свойствами. Поэтому использование данной марки в крупномасштабном производстве облицовочных эмалированных панелей экономически целесообразно и именно данная марка стали используется в данных исследованиях, как наиболее подходящий металл для эмалирования облицовочных панелей.

1.2.3 Технология эмалирования стальных облицовочных панелей

Так как эмалевые покрытия для архитектурных деталей должны обеспечивать высокую химическую устойчивость в условиях длительных воздействий атмосферы, то наиболее пригодными оказываются эмали, относящиеся к высшим классам кислотоустойчивости (АА и А). [19] Однако достаточная химическая устойчивость самой эмали не предотвращает коррозии металла в случае нарушения целостности покрытия, а коррозия развивается очень быстро даже при наличии дефектов на обратной поверхности изделия. [6, 15] Также при облицовке больших поверхностей эмалевые покрытия для архитектурных деталей должны обеспечивать стабильность окраски и отсутствие

разнотонности, которые чрезвычайно важно достигнуть при изготовлении и поддерживать при эксплуатации. Это обеспечивается особо тщательным контролем производства, начиная от составления шихт и заканчивая режимом обжига эмали, а даже незначительные отклонения от разработанного процесса могут вызвать изменения свойств и окраски эмалированного металла.

Простота формы архитектурных изделий существенно облегчает процесс подготовки чернового изделия и нанесения эмали и позволяет максимально его механизировать и автоматизировать. Эмалированные архитектурные детали изготавливают из листовой стали марки 08ЮР, а ее толщина может быть различной – от 0,45 до 2,0 мм, в основном применяют сталь толщиной 0,9 мм. Из примесей, находящихся в стали, углерод имеет наибольшее значение, так как он определяет образование пузырей во время обжига, а увеличение его содержания в стали обеспечивает повышение адгезии. Однако, если его содержание слишком велико, это может отрицательно повлиять на внешний вид поверхности эмали из-за с выделением газообразных СО и СО₂, образовавшихся при обжиге, поэтому содержание углерода в стальном листе должно составлять максимум 0,1 %.

Пригодность листа к эмалированию проверяется химическим и физическим состоянием его поверхности, в следствие чего, подготовка ведется химической обработкой, цикл которой включает следующие операции:

- обезжиривание,
- промывка,
- травление,
- промывка,
- нейтрализация, или пассивация,
- сушка. [19]

Так как эмалированные облицовочные панели являются простыми по форме изделиями, то подготовка их поверхности может происходить в многопозиционных струйных агрегатах непрерывного действия, представленного на рисунке 1.2. Подготовка в струйных агрегатах является более экологически

чистым и автоматизированным способом, при котором последовательно осуществляются операции химического обезжиривания, травления, промывки, нейтрализации (пассивации) и сушки. [47–52]

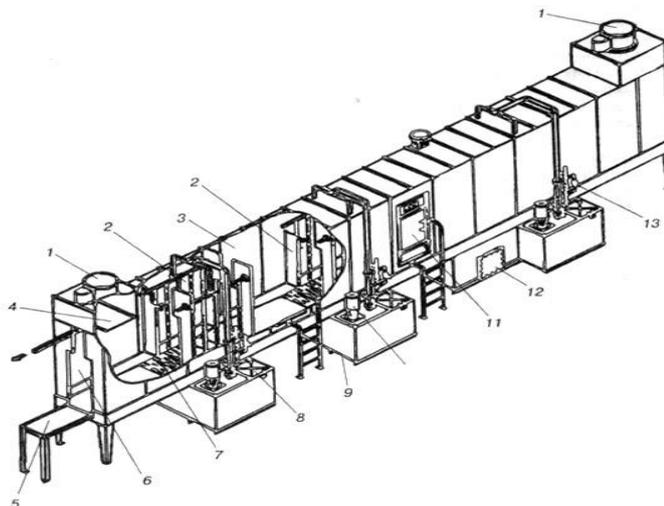
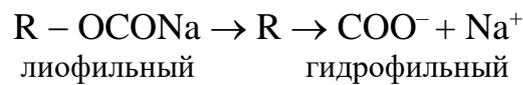


Рисунок 1.2 – Многопозиционный струйный агрегат для подготовки поверхности: 1 – вентилятор; 2 – контур с насадками; 3 – зона стока; 4 – диафрагма; 5 – поддон; 6 – тамбур; 7 – съемные панели; 8 – крышка ванны; 9 – ванна; 10 – насос; 11 – дверь для обслуживания; 12 – люк; 13 – подача раствора

Многопозиционный струйный агрегат представляет собой тоннельное устройство, состоящее из 7 секций и сушильной камеры. Агрегат по всей длине оборудован канатным конвейером, обеспечивающим непрерывную передачу изделий из секции в секцию. Секции изготовлены из стальных листов, сваренных вместе и соединенных болтами с резиновыми уплотняющими прокладками. Внутренняя поверхность каждой секции, за исключением секции обезжиривания, покрыта резиной, содержащей эбонит и кислотоупорные плитки. В каждой секции установлены насосы и душирующие устройства, состоящие из коллекторов и душирующих труб с соплами. Секции снабжены трубопроводами с запорной аппаратурой для подачи воды, сливными трубопроводами и кранами для отбора проб растворов на химический анализ.

Используемые при эмалировании стальные листы обычно покрыты смазкой с целью временной защиты от коррозии. Также слой технологической смазки может присутствовать на черновых деталях. В обоих случаях для её удаления применяют щелочные обезжиривающие средства.

Щелочное обезжиривание проводится с помощью эмульгаторов, в качестве которых выступают поверхностно-активные вещества, способствующие пептизации жиров и удалению загрязнений другими частицами. Механизм обезжиривания основан не столько на омылении жиров, но и на эффекте понижения показателя рН (7–12) раствора. Поверхностно-активные вещества представляют собой органические соединения с длинной цепочкой, например, щелочные соли карбоновых и сульфоновых кислот, стеариновой, олеиновой кислот и т.д., которые имеют липофильные (притягивающие жиры) и гидрофильные (притягивающие воду) участки молекул:



В ходе обезжиривания эмульсия стабилизируется в результате взаимодействия капелек жира размером < 5 мкм, приобретающих одноименный заряд и взаимно отталкивающихся; в противном случае жир будет собираться на стенках емкости и обрабатываемом стальном изделии. [53]

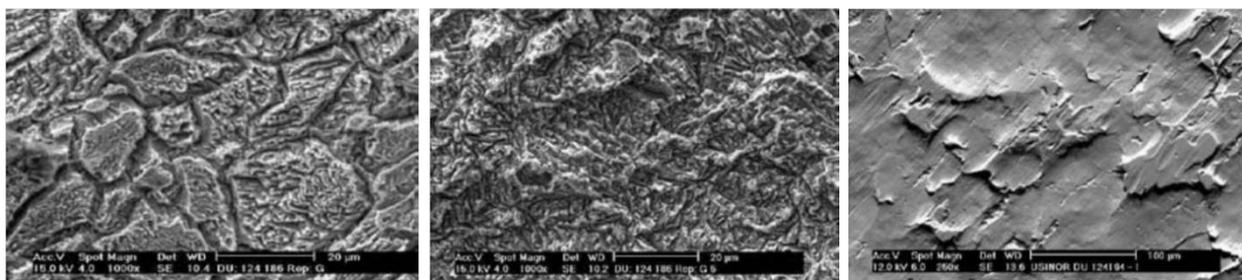
Принцип струйного травления основан на совместном химическом и механическом воздействии струи травильного раствора, направленной на загрязненную металлическую поверхность под углом 45–90°. Растворы из рабочих резервуаров по коллектору нагнетаются насосами в душирующие устройства и омывают изделия сверху и снизу.

При травлении сталей раствор соляной кислоты проникает сквозь поры и трещины в окалине к слою оксидной пленки вюстита FeO, растворяет его и контактирующее с ним металлическое железо. Удаление наружного слоя окалины и других загрязнений случайного характера происходит в этом случае за счет ее механического отщепления посредством выделяющегося в ходе реакции газообразного водорода. Травление осуществляется в растворах соляной кислоты с концентрацией 50–100 г/л при температуре 20–40 °С.

Скорость травления увеличивается с повышением концентрации растворов кислот, достигая максимума при 20 % HCl. Дальнейшее повышение концентрации приводит к замедлению травления. Скорость травления

увеличивается с повышением температуры. Предел повышения температуры травильного раствора для соляной кислоты 30–40 °С (выделение хлористого водорода). Продолжительность травления в среднем 20 мин.

Малейшее отклонение от этих стандартных условий может привести к значительному изменению потерь в железе и, следовательно, адгезии эмали. После травления наблюдаемая структура поверхности будет изменяться в зависимости от измеренных потерь в стали. На рисунке 1.3, показано влияние травления на поверхность изделия, в частности на её микрошероховатость.



а)

б)

в)

Рисунок 1.3 – Структура поверхности изделия после травления:
а – травление с соблюдением всех условий; б – перетрав; в – недотрав

С увеличением в травильном растворе содержания двухвалентного сернокислого железа скорость травления понижается. Накопление в травильном растворе хлористого железа, наоборот, несколько повышает скорость травления. Чем выше содержание солей железа в травильном растворе, тем труднее осуществить их удаление с поверхности протравленных изделий. Поэтому после накопления определенного количества солей железа травильный раствор заменяют свежим. Содержание солей железа в растворе допустимо в пределах до 240–290 г/л.

К преимуществам применения соляной кислоты относятся более гладкая и чистая поверхность стальных изделий после травления, меньшая степень наводороживания стали, высокая растворимость солей железа, меньшее количество образующегося травильного шлама.

В таблице 1.10 приведены химический состав растворов и технологические параметры обработки изделий в каждой секции и ее объем,

периодичность проведения контроля состава растворов, их корректировки и смены, а также режим сушки обработанных изделий.

Таблица 1.10 – Технологические параметры обработки черновых изделий в струйном агрегате

№ секции, объем, л	Операция	Состав раствора	Концентрация раствора, мас. %	Температура раствора, °С	Периодичность	
					контроля и корректировки	смены растворов
1 2500	Обезжиривание	Na ₂ CO ₃ NaOH Na ₃ PO ₄ ОП – 7	40–60 15–25 10–20 3–5	70–80, подогрев острым паром, давление P = 392 кПа	2 раза в смену	каждые 64 часа
2 2200	Обезжиривание	Na ₂ CO ₃ NaOH Na ₃ PO ₄ ОП – 7	25–30 15–25 10–20 3–5			
3 1500	Промывка	Проточная вода, рН = 7–9		50		чистка секции каждые 8 часов
4 4000	Травление	HCl – 100–220 г/л Вода	10–22	20–40	2 раза в смену концентрация FeCl ₂ (50 г/л)	каждые 9–10 суток
5 1500	Промывка	Вода, рН > 2		20		чистка секции каждые 8 часов
6 1500	Промывка	Вода, рН > 5		20		
7 1500	Нейтрализация	NaOH Тринатрий-фосфат (Na ₃ PO ₄)	2–2,5 1–1,5	20		через 8 часов непрерывной работы
8	Сушка			100–150		

К преимуществам струйного метода подготовки поверхности по сравнению с проведением обезжиривания в стационарных ваннах является снижение ее продолжительности на 50–90 %.

Для удаления остатков кислоты и солей железа протравленные изделия промываются в воде, подогреваемой паром до температуры не ниже 60 °С, затем подвергаются нейтрализации в водном растворе кальцинированной соды и тринатрийфосфата, сушке при 100–150 °С и направляются на эмалирование.

Простота формы архитектурных изделий существенно облегчает

процесс нанесения эмали и позволяет его максимально автоматизировать. При эмалировании облицовочных стальных панелей применяется технология двухслойного эмалирования. Первый слой эмали, грунтовый, наносится мокрым способом, а именно пульверизацией. Грунтовую эмаль распыляют на лицевую и тыльную поверхности, чтобы максимально защитить будущее изделие от коррозии. Второй слой, покровный, наносят также пульверизацией. Изделия подвешивают к держателям конвейера, который непрерывно и с постоянной скоростью перемещает изделие в пульверизационной камере, где имеются несколько пульверизаторов, автоматически перемещающихся в вертикальной плоскости (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 – Камера для эмалирования типа EquiFlow BA04-E:
1 – блок управления камерой пульверизации; 2 – пневматические пистолеты-распылители; 3 – камера пульверизации с поддонами; 4 – автоматический конвейер вертикального типа; 5 – циклон

Механизм локальной зоны нанесения, возможность нанесения сверхтонких слоев, независимость от реологических свойств шликера, простота управления и технологическая надежность процесса распыления обеспечили широкое применение пульверизационного способа эмалирования.

Крайне важны такие параметры процесса нанесения, как угол раскрытия факела, расстояние от сопла пистолета до обрабатываемой поверхности, скорость вылета частиц, распределение частиц в поперечном сечении факела. В центре факела их концентрация и влажность шликера всегда выше, чем на периферии, поэтому только систематическим перемещением зоны нанесения

можно добиться равенства толщины наносимого слоя шликера и равномерности его влажности. Факел должен быть направлен перпендикулярно к покрываемой поверхности, иначе наносимый слой может сдуваться струей воздуха с образованием волнистости. Последняя будет тем сильнее, чем толще нанесенный слой. Толщина слоя эмали в зависимости от ее вида должна составлять 0,07–0,15 мм. [48, 50]

Современные пистолеты–распылители характеризуются следующими параметрами:

– диаметр сопла, мм	1,8–2,4
– давление воздуха, мПа	0,28–0,35
– производительность по шликеру, л/ч	36–50
– расход сжатого воздуха, м ³ /ч	30–35

Шликеры для облицовочных панелей производят мокрым помолом в шаровых мельницах. Состав загружаемых смесей определяется назначением шликера, в частности может загружаться фритта, молотый песок для грунтов и глины, пигменты и заправочные средства: буру для грунтовых эмалей, нитрит натрия и хлористый калий для покровных. Помимо этих компонентов и шаров, в мельницу добавляют воду в количестве (мас. части): 40 – для получения шликеров покровных эмалей и 50 – для получения шликеров грунтовых эмалей.

Ориентировочное время помола, а также другие характеристики шликеров для грунтовых и цветных эмалей в шаровой мельнице с кварцевой футеровкой и уралитовыми шарами представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Характеристики шликеров и длительность помола

Наименование стеклокристаллического и стеклоэмалевого покрытия	Тонина помола, %		Плотность, г/см ³	Кроющая способность, г/дм ²	Длительность помола, час	Сита для процеживания шликера	
	%	мл/100 г фритты				№ сетки	Кол-во отверстий на 1 см ²
Грунтовая	36–40	18–20	1,71–1,73	5–12	5	1,25	37,2
Титановая белая	13–16	15–16	1,67–1,69	6–10	5,0–5,5	09–08	64–83

Наименование стеклокристаллического и стекломалевого покрытия	Тонина помола, %		Плотность, г/см ³	Кроющая способность, г/дм ²	Длительность помола, час	Сита для процеживания шликера	
	%	мл/100 г фритты				№ сетки	Кол-во отверстий на 1 см ²
Синяя	12–16	15–16	1,69–1,71	6–10	5,0–5,5	09–08	64–83
Цветные с пигментами	20–24	16–17	1,69–1,71	6–10	5	09–08	64–83

Готовые шликеры выгружают из мельниц при помощи сифона под давлением 2,5–2,8 кг/см² (МПа) в реакторы, где происходит их старение в течение 12–48 ч. После завершения процесса старения шликерные суспензии пропускают через сита и помещают из реакторов в шликеромешалки на центрально-заправочном пункте для производства корректировки их реологических свойств, а также хранения при температуре в пределах 18–25 °С.

Параметры грунтовых шликеров для облицовочных стальных панелей следующие: плотность – 1710–1730 г/см³; консистенция 6–10 кг/дм². Для шликеров покровных эмалей: плотность 1670–1690 г/см³; консистенция 5–9 г/дм².

Процесс нанесения выполняется методом пульверизации в камерах, оборудованных вытяжной аспирацией с пылесадительными устройствами, что позволяет повторно использовать значительную часть сухой массы шликера. [53] Распыление происходит в специальных кабинах одновременно из нескольких распылителей, стационарно установленных под разными углами к изделию. Изделие для нанесения покрытия подают в активную зону непрерывно при помощи конвейерной системы с постоянной скоростью.

Метод пульверизации эмали заключается в том, что эмалевый материал наносится на поверхность изделия в виде мельчайших капель, которые образуются благодаря распылению шликера с помощью специальных пневматических пистолетов-распылителей. Затем капли направляются на изделие в виде расходящегося под определенным углом факела. Процесс нанесения легко контролируется по времени, толщине слоя и месту нанесения. [54] Шликер должен иметь повышенную влажность (в пределах 50–65 %) и более

высокодисперсную (по сравнению с окунанием и обливом) твердую фазу.

Основным технологическим свойством шликера, предназначенного для пульверизации, является его седиментационная устойчивость, постоянство концентрационных соотношений «твердое–жидкое», отсутствие крупнодисперсных включений, которые забивают сопло распылителя. Реологические параметры шликера при пульверизации не являются определяющими. Нанесение сопровождается большими непроизводительными потерями шликера (до 50 %), снижением влажности частиц.

После покрытия эмалью облицовочных стальных панелей мокрым способом, для быстрой сушки применяют установки с инфракрасными сушильными облучателями панельного типа. Полное удаление влаги в ходе сушки из мокрого эмалевого покрытия необходимо для избегания, обогащения печной атмосферы парами воды, что может привести к образованию дефекта «рыбья чешуя», пенистости и ухудшить сцепление эмали с основой. Полностью высушенные «бисквитные» слои очень тверды и плотны. [53]

Сушка изнутри при помощи инфракрасных лучей представляет собой перенос воды, содержащую растворенные соли, из глубины стеклоэмалевого слоя наружу. Благодаря высокой поглощающей способности тепловых лучей, вода испаряется внутри слоя, и раствор не достигает поверхности эмали. Важным фактором эффективности процесса сушки является относительная влажность воздуха. Чем она ниже, тем больше способность воздуха впитывать водяной пар, которая значительно возрастает с повышением температуры. Сушка прекращается при насыщенном парах воды воздуха, отчего во избежание образования корки, относительная влажность воздуха должна быть $\geq 4\%$

Для сушки эмалированных стальных облицовочных панелей используются конвейерные сушилки инфракрасного типа. Инфракрасная сушилка состоит из стандартных блоков (секций печи), которые в зависимости от цели применения можно комбинировать любым образом. [53]

Для создания теплового излучения применяют при сушке эмалевых

покрытий используют излучатели темного каления электрического типа, которые сочетаются с системой циркуляции воздуха для повышения КПД сушки. В отличие от светлых темные излучатели обеспечивают диффузное (рассеянное) излучение, и высушиваемый материал подвергается всестороннему облучению, которое можно интенсифицировать посредством облицовки области излучения алюминиевыми листами с высокой степенью блеска.

Длительность сушки инфракрасным излучением кратковременна, составляет 1–6 минут, поэтому наиболее эффективной конструкцией является туннельное сушило, в котором высушиваемые изделия перемещаются с помощью подвесных транспортеров. Малая длительность сушки, незначительная потребность в площади и непрерывность режима работы являются решающими факторами рациональной организации процесса. [53]

Предварительно высушенные изделия обжигают в обычных эмалировочных печах конвейерного типа. Конвейерная печь имеет несколько зон нагрева (от 4 до 8), оборудованных электрическими нагревателями из ленточного нихрома марки Х20Н80 или Х15Н60 с боковым и подовым расположением. В каждой зоне поддерживается соответствующая температура, суммарное значение которых определяет кривую нагрева изделия по мере его продвижения по длине печного канала. Конвейерная печь, как правило, конструируется таким образом, чтобы происходила утилизация тепла остывающих изделий и несущего конвейера. Зачастую утилизация тепла улучшается аэродинамическим перераспределением горячих масс воздуха по соответствующим зонам печи. Увеличению теплового КПД способствует также установка зоны обжига печи выше зон предварительного нагрева и охлаждения. Производительность печей с люлечным конвейером находится в пределах 1–3 т/ч при установленной мощности 500–800 кВт, удельное потребление энергии 150–250 кВт·ч/т.

Для декорирования облицовочных эмалированных строительных панелей применяют трафаретную печать (шелкографию) и цифровую печать. Эти способы позволяют получать многоцветные рисунки с высокой разрешающей

способностью различных тонов и сложности. После нанесения краски изделие подвергают сушке с целью удаления органических компонентов связующего и проводят закрепление рисунка процессом закалки, то есть в режиме штатного обжига при температуре около 700 °С и продолжительности в 3–5 минут.

Таким образом, описанная технология получения стальных эмалированных облицовочных панелей позволит получать высококачественные изделия как однотонные, так и с многоцветными рисунками практически любой степени сложности.

1.3 Механизмы глушения и окрашивания покровных эмалей для стальных панелей

Покровная эмаль должна выполнить две функции: перекрыть темный цвет грунта и обеспечить требуемые эксплуатационные свойства – химическую стойкость, ударопрочность, износостойкость, заглушенность, окраску, блеск, механические свойства и др. [51] Поэтому в качестве покровных эмалей используются легкоплавкие стекла, содержащие различные виды глушителей, которые способны выделяться в виде ликвационных капель или кристаллов в процессе обжига, тем самым обеспечивая высокую степень белизны и непрозрачности в тонком слое эмали. [55, 56] Таким образом далее рассматриваются основные физико-химические принципы, а также механизмы глушения покровных эмалей и выявлены наиболее интенсивные способы глушения и технологические параметры их обеспечения.

Также для обеспечения высоких эстетико-потребительских свойств стальных облицовочных панелей и разнообразия внешнего облика конструкций зданий и сооружений очень важным параметром являются цветовые характеристики покрытия, такие как: цвет, цветовой оттенок, насыщенность, яркость и др. Эти свойства зависят от оптических и физико-химических явлений в слое эмалевого покрытия, зависящего от выбранного механизма и способа их окрашивания. В связи с чем далее рассмотрены особенности существующих и выявлены оптимальные механизмы окрашивания эмалевых покрытий.

1.3.1 Способы глушения белых эмалевых покрытий

Процесс глушения эмали представляет собой образование по всему объему прозрачной эмали большого количества частиц с иным, по сравнению с основным стеклом, показателем преломления в результате чего эмаль становится непрозрачной. Степень глушения определяется различиями в показателях преломления, размере и количестве частиц глушителя (центры рассеяния), угле рассеяния и длине волны падающего света. [35] Эти факторы влияют на непрозрачность и определяют интенсивность глушения. Основой глушения являются физические законы оптических процессов, таких как преломление, диффузное отражение и дифракция света в эмалевом покрытии. [57] Далее рассмотрим особенности механизмов глушения за счет этих процессов (рисунок 1.5).

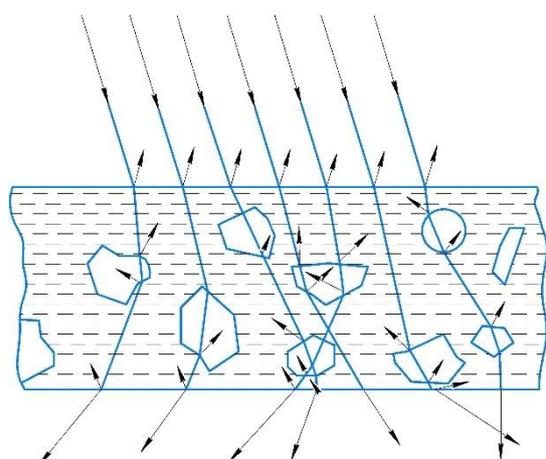


Рисунок 1.5 – Схема рассеяния света заглушенной эмалью

глушителя соответственно. [35]

Данный вид глушения эмалевых покрытий реализуется за счет разницы коэффициентов преломления и преобладает в том случае, если размер глушащих частиц больше длины волны падающего света λ ($> 0,3$ мкм).

При размере частиц глушителя меньше длины волны падающего света преобладает глушение за счет дифракции, и в этом случае важны не столько величины показателей преломления, сколько концентрация частиц глушителя, угол рассеяния, относительная диэлектрическая постоянная частиц и другие

Глушение за счет преломления и отражения световых лучей может быть описано законам Френеля, отнесенного к частице глушителя [35]:

$$I_{Rm} = I_o \cdot \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2,$$

где I_o и I_{Rm} – соответственно интенсивности падающего и отраженного света; n_1 и n_2 – коэффициенты преломления стекла и

факторы. [35] Глушение за счет дифракции особенно тем, что каждая частица рассеивает коротковолновую часть спектра сильнее, чем длинноволновую и поэтому в данном случае глушения возможны голубоватые или опаловые оттенки белых эмалей. [35] В случае присутствия в объеме эмали частиц различных размеров эмали, механизм глушения имеет смешанный характер. Исследованиями установлены оптимальные значения размера частиц d и разница коэффициентов преломления Δn в зависимости от длины волны λ :

$$d = \frac{\lambda}{2,1\Delta n}.$$

В процессе глушения сложно получить частицы строго определенных размеров, при этом слишком мелкие частицы разрушаются при обжиге и оказывают рассеивающее влияние, уменьшая тем самым излучательную способность эмали, а крупные частицы уменьшают кроющую способность покрытий. [52] Примерный оптимальный размер глушащих частиц составляет 0,2–1,0 мкм, концентрация 10^{13} – 10^{14} на 1 см^3 .

Таким образом, при выборе глушителя и параметров глушения, необходимо стремиться к формированию частиц размером менее 0,3 мкм. Это позволит достичь глушения за счет дифракции и создать эмаль с белыми оттенками, которые могут быть голубоватыми или опаловыми. При этом важно поддерживать оптимальную концентрацию частиц, чтобы обеспечить высокую степень заглушенности, даже при нанесении тонкого слоя стеклоэмалевого покрытия.

Далее рассмотрим, выявленные четыре группы возможных видов материалов, используемых в качестве глушителей эмалей, которых.

1. Глушение стеклом при микроликвации происходит тогда, когда образуются капли, которые имеют иное показание преломления и образуют границу с матрицей стекла. Этот метод глушения является слабым и редко используется, однако с его помощью можно достигнуть опалесценции. Вместе с тем микроликвация имеет большое значение, так как является начальной или промежуточной стадией кристаллизации.

2. Газовое глушение эмали основано на выделении газообразных продуктов разложения органических веществ в виде пузырьков слое эмали во время обжига, что дает невысокую степень заглушенности и поэтому применяется редко, главным образом в качестве вспомогательного средства для обеспечения непрозрачности. Для этого при помоле в шликер добавляют вещества, способные выделять газ при высоких температурах (700–800 °С), в качестве которых применяют животные и растительные масла, высокополимерные углеводороды и их производные, деготь, смолы, асфальты, минеральные масла с точкой конденсации выше 240 °С. На некоторых отечественных предприятиях в качестве газового глушителя для эмалей «рябчик» при мокром помоле вводят темную, содержащую органические соединения огнеупорную глину в количестве до 2,5%. [42] Наиболее подходящими для газового глушения являются малоборные и безборные эмали, в расплавах которых, отличающихся высокой вязкостью, газовые пузырьки распределяются равномерно.

3. Твердые, нерастворимые в расплаве эмали соединения довольно часто применяются в качестве глушителей, для чего в шликер при помоле добавляют такие вещества, как пигменты, глинозем, шпинели, обладающие химической и термической стойкостью, которые даже при многократном обжиге обеспечивают стойкость эмалей несмотря на их малый размер зерен (1–5 мкм). При этом, пигменты должны иметь коэффициент преломления свыше 2,0, находятся в эмали в мелкодисперсном состоянии, а также не растворяются и не вступают во взаимодействие с компонентами в расплаве эмали. Сущность глушения твердыми веществами состоит в том, что в стекле диспергируются мелкие твердые кристаллические частицы, которые в зависимости от природы, размера и степени дисперсности вызывают глушение вследствие преломления, отражения и отклонения света. Также частицы пигмента, распределенные в эмали, вызывают явления избирательного поглощения и рассеяния света, благодаря которым эмаль становится непрозрачной и окрашенной – цветное глушение. От разности показателей преломления эмали и пигмента и от степени дисперсности последнего зависит степень заглушенности эмали

при цветном глушении, как и при белом. [2]

4. Глушение кристаллическими веществами в настоящее время доминирует над всеми остальными. В шихту намеренно вводят такие соединения, которые хорошо растворяются в стекломатрице при достаточно высоких температурах, а затем при охлаждении или термообработке кристаллизуются. [35] Указанная схема обеспечивает весьма равномерное распределение кристаллов по объему стекла, так как предварительно достигается гомогенное стекловидное состояние эмали. Вместе с тем замедленное или ускоренное охлаждение приводит к нежелательным последствиям: в первом случае кристаллы получаются слишком крупными, а во втором – недостаточно большими. По этой причине недопустима кристаллизация в несколько этапов, она предпочтительна именно при обжиге покрытия. Чтобы обеспечить выполнение этого требования, сваренную фритту всегда охлаждают очень быстро с тем, чтобы исключить глушение на этой стадии. На практике охлаждение ведут либо прокаткой струи расплава между металлическими водоохлаждаемыми валами (сухая грануляция), либо выливая расплав в воду (мокрая грануляция).

Таким образом, анализ возможных способов глушения эмали показал, что наиболее оптимальными с точки зрения интенсивности является глушение кристаллическими веществами в случае необходимости получения белых эмалей и посредством введения твердых, нерастворимых в расплаве эмали, соединений в случае необходимости получения интенсивно окрашенных покрытий. Поэтому далее рассмотрены и проанализированы виды покровных эмалей в зависимости от глушащих кристаллических веществ.

1.3.2 Классификация покровных эмалей и особенности применения различных кристаллических глушителей

Способность стеклоэмалевых покрытий к глушению предопределяется разностью показателей преломления света, характеризующейся самой стекломатрицей и частицами глушащей фазы.

Обычные силикатные стекла, характеризующиеся показателем

преломления около 1,5, не являются подходящими для эффективного глушения, а необходимо использование материалов, обладающих показателем преломления либо выше 1,8, либо ниже 1,4. При этом, несущественно, у какой из фаз он больше, однако главное – наличие значительной разницы между показателями преломления материалов. [35] Исследованиями выявлен ряд веществ, удовлетворяющих этим требованиям (таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Показатель преломления соединений

Глушитель	Показатель преломления	Глушитель	Показатель преломления
CaF ₂	1,43	CeO ₂	2,20
Na ₃ AlF ₆	1,36	ZrO ₂	2,40
NaF	1,33	ZrSiO ₄	2,00
SnO ₂	2,06	TiO ₂ (анатаз)	2,55
Sb ₂ O ₅	2,10	TiO ₂ (рутил)	2,70

Все эти соединения могут быть использованы для получения непрозрачных белых покровных эмалей, т.е. в качестве глушителей. Поэтому в зависимости от используемого глушителя эмали можно разделить на фторидные, сурьмяные, циркониевые, титановые, оловянные и др. Далее анализируется специфика процесса глушения, связанная с типом кристаллической фазы глушителя и механизмом ее высвобождения.

По технологии эмалирования различают главные глушители, которые обеспечивают высокую степень непрозрачности, и предварительные глушители, которые обладают слабыми глушащими свойствами и только способствуют глушению.

1. Дисперсионные глушители (SnO₂, ZrO₂, CeO₂, NaSbO₃) должны быть нерастворимы в силикатном расплаве эмали и вводятся в нее на помол шликера или при варке фритты.

Классическим глушителем, придающий эмали оттенок цвета слоновой кости является диоксид олова SnO₂, коэффициент преломления которого (n) составляет 2,06. Диоксид олова почти не растворяется в расплавленной эмали, а те незначительные количества его, которые растворились, снова кристаллизуются, что улучшает стойкость эмали к химическим воздействиям и

повышает ее прочность. В настоящее время используется в основном для просветления разных окрасок. [53, 58]

Диоксид циркония ZrO_2 используется в качестве глушителя ($n = 2,4$), однако лучше использовать его в качестве просветлителя. На его кристаллизацию сильно влияет состав стеклоэмалевого расплава и поэтому его как правило сочетают с другими оксидами (Al_2O_3 , SiO_2 , метакаолинитом) или фосфатами, а также используют в виде $ZrSiO_4$ (циркона). Введение этого глушителя способствует повышению температуры плавления эмали, стойкости эмали к щелочам, ее прочности, стойкости к теплосменам и блеску. [53, 58] Однако широкого применения этот вид глушителя не получил, так как способствует резкому повышению вязкости эмали, а благодаря хорошей растворимости ZrO_2 в расплаве, глушение начинается только при его содержании 15 % и более. Поэтому, чтобы получить хорошо заглушенную эмаль, обладающую в то же время приемлемой вязкостью, приходится идти на снижение в стеклокристаллической эмали содержания SiO_2 и Al_2O_3 , что приводит к снижению химической стойкости.

Диоксид церия CeO_2 ($n = 2,2$) редко применяется в качестве глушителя специальных эмалей и придает им желтовато-белую окраску. При неблагоприятных условиях кислород может отщепляться, и CeO_2 переходит в Ce_2O_3 и при этом окраска становится желтовато-коричневатой и появляется также некоторый эффект газового глушения. Диоксид церия улучшает кислотостойкость и блеск эмали. [53, 58]

Антимонат натрия $NaSbO_3$ может использоваться в качестве глушителя эмали и придает ей кремовато-белый цвет. В сурьмяных белых стеклокристаллических эмалях глушителем являются соединения пятивалентной сурьмы – антимонаты и если в стекломатрице нет CaO или BaO , то кристаллизуется $NaSbO_3$. Это соединение при температуре варки неустойчиво, разлагается на кислород и трехвалентную сурьму, не являющуюся глушителем. При замене Na_2O на CaO или BaO последние образуют с сурьмой гораздо более устойчивые соединения и переход пятивалентной сурьмы в трехвалентную

затрудняется. Глушащими свойствами обладают соединения только пятивалентной сурьмы, которые для человека безвредны. Соединения трехвалентной сурьмы не глушат эмаль, легко выщелачиваются из нее под действием пищевых кислот и ядовиты. В то же время избежать образования хотя бы небольшого количества соединений трехвалентной сурьмы не удастся. Чтобы предотвратить их появление, варку фритты необходимо вести в окислительной среде и недолго, а в шихту обязательно добавлять окислители, например селитру. Поэтому сурьмяные эмали возможно использовать только для изготовления бытовых и технических изделий, не контактирующих с пищей. [53, 58]

2. К глушителю с выделением относится TiO_2 , который хорошо растворим в расплаве эмали и способен выделяться в виде кристаллов в процессе его охлаждения.

Титановые стеклокристаллические эмали в настоящее время являются основным типом применяемых покрытий. Важнейшим глушителем с выделением является TiO_2 (показатель преломления $n = 2,5-2,7$), который может кристаллизоваться из расплавов в двух модификациях: анатаза и рутила. Эти эмали имеют ряд особенностей, без учета которых невозможно получить качественное покрытие. Первая из них заключается в том, что состав матричного стекла очень сильно влияет на глушение. Так, в стеклах некоторых составов TiO_2 не кристаллизуется даже при его содержании более 25 %. В стеклах других составов глушение начинается уже при содержании TiO_2 всего 5–8 %. В самых общих чертах здесь можно указать следующие закономерности. В трёхкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ кристаллизация с выделением в качестве первичной фазы TiO_2 (рутил или анатаз) начинается при молярном соотношении $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O} > 1$, если это соотношение не соблюдается, то кристаллизуется кремнезем или силикат натрия. Однако введение в такую систему V_2O_5 , Al_2O_3 , ZnO или MgO приводит к тому, что глушение начинается и при соотношении $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O} < 1$. Например, в трёхкомпонентной системе глушение наблюдается при содержании TiO_2 21 %, но если ввести 20 % V_2O_5 ,

кристаллизация наступает при концентрации TiO_2 11 %.

Второй особенностью глушения диоксидом титана является выделение двух модификаций – рутила и анатаза. Рутил обладает несколько большим коэффициентом преломления, образует довольно крупные кристаллы, и при этом может поглощать различные хромофорные примеси (FeO , Cr_2O_3), в результате чего эмаль приобретает неприятный желтоватый оттенок. Кристаллы анатаза более мелкие и заглушенность ими характеризуется более высокой интенсивностью и равномерностью, а нежелательных оттенков не появляется.

Кроме того, эти эмали требуют обязательной окислительной среды при варке, в противном случае TiO_2 частично восстанавливается до Ti_2O_3 и стекло окрашивается в сине-пурпурный цвет. Одновременно восстанавливается до двухвалентного железа, дающее желтый цвет. В результате суммирования цветов эмаль приобретает грязно-серую окраску. [53]

Данный вид глушителя вводят в состав эмали посредством технического продукта, состоящего из модификации анатаза, содержащего более 98 % TiO_2 . Природные материалы (рутиловый концентрат) пригодны только для эмалей пастельных цветов. В сильно восстановительных условиях при варке может образоваться оксид Ti_2O_3 , который придает эмали серо-синюю окраску. Введение этого вида глушителя способствует снижению вязкости эмали, повышает ее кислотостойкость и блеск. Глушение диоксидом титана в форме анатаза или рутила позволяют получать сверхнепрозрачную белую эмаль в тонком слое, особенно в присутствии B_2O_3 и P_2O_5 . [53–60]

3. К средствам предварительного глушения относятся фториды металлов, которые хорошо растворимы в расплаве стеклокристаллической эмали и способны выделяться в ходе их охлаждения в виде кристаллических образований, однако их глушащая способность незначительна.

Глушащими частицами во фтористых покрытия, содержащих от 6 до 12 % F_2 служат кристаллы NaF ($n = 1,33$) и в некоторой степени CaF_2 ($n = 1,43$). В связи с тем, что кристаллы NaF обеспечивают наиболее интенсивное глушение, то присутствие в стеклокристаллической эмали CaO и K_2O нежелательно.

Влияние F_2 на свойства стеклокристаллической эмали зависит от его количества: при содержании F_2 до 3 % глушения не наблюдается, а химическая стойкость стекла и вязкость расплава снижаются. При большем содержании F_2 (до 12 %) расплав при 1000 °С полностью прозрачен, кристаллизация начинается при охлаждении до 700 °С, причем процесс идет практически мгновенно. Поэтому при медленном охлаждении или вторичном нагревании количество кристаллических частиц увеличивается в 10–20 раз. Увеличение содержания F_2 (более 10 %) приводит к образованию крупных кристаллов и потере стеклокристаллической эмали блеска. При кристаллизации фторидов выделяется NaF , что способствует уменьшению в составе стеклофазы количества Na_2O , что приводит к увеличению вязкости эмали и повышению ее химической стойкости. При этом введение в состав фтористых эмалей PbO и ZnO интенсифицируют глушение, а V_2O_5 , CaO , TiO_2 и K_2O снижают глушащую способность фторидов. [53]

В современных производствах использование фтористых покровных эмалей весьма ограничено, в связи с тем, что при варке стекла выделяется газообразный фтор, негативно влияющий на атмосферу, а также интенсивность глушения фторидами весьма слабая и для получения белого покрытия необходимо наносить покровную эмаль не менее чем двумя слоями. Однако фтористые эмали характеризуются высокой термостойкостью и используются в качестве основы для получения цветных эмалей. При использовании современных интенсивных глушителей таких как диоксида титана добавки фторидов в состав белых эмалей способствуют зародышеобразованию кристаллов и обладают модифицирующим действием. [53]

Фторид кальция CaF_2 , который представляет собой обогащенный естественный мелкозернистый плавиковый шпат с незначительными количествами примесей силикатов, известкового шпата, оксидов железа и иногда барита (тяжелого шпата), является флюсующей добавкой и при этом способствует глушению эмали. Глушащее действие плавикового шпата основывается на взаимодействии его с оксидом натрия с выделением кристаллов фторида

натрия:



Криолит Na_3AlF_6 ($n = 1,36$) имеется в природе, но в стеклокристаллическую эмаль вводится в расплав или мельницу в виде синтетического продукта, степень чистоты которого высока. Его введении в состав эмали способствует уменьшению вязкости расплава и глушение реализуется в результате выделения кристаллов фторида натрия по следующим реакциям:



Криолит повышает температурный коэффициент длины эмали и снижает стойкость к теплосменам и упругость.

Искусственный двойной фторид, также способствующий глушению (хиолит), имеет примерный состав $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ или $3\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$.

Наибольшее количество фтора вносит синтетический силикофторид натрия Na_2SiF_6 , состав которого приведен в таблице 1.13. В данном случае эффект глушения основывается также на образовании кристаллов фторида натрия: $2\text{Na}_2\text{SiF}_6 = 4\text{NaF} + 2\text{SiF}_4\uparrow$. Силикофторид натрия повышает ТКЛР эмали, улучшает блеск и незначительно увеличивает кислотостойкость. [53, 58]

Анализ представленных глушащих веществ позволяет сделать вывод, что наиболее интенсивным видом является глушение с выделением кристаллов, а именно диоксидом титана в форме рутила и анатаза, которые способны выкристаллизовываться из расплава при обжиге эмали, а в качестве средств предварительного глушения целесообразно использование фторидов, которые способствуют зародышеобразованию кристаллов и обладают модифицирующим действием. При этом необходимо обеспечить определенное соотношение и содержание других компонентов эмали, наличие которых будет способствовать более интенсивному глушению.

1.3.3 Закономерности цветного глушения

В технологии эмалирования металлов для получения интенсивно

окрашенных эмалей широко применяется цветное глушение посредством добавки пигментов, которые вводятся при помоле шликерных суспензий. В процессе обжига таких эмалей на металле пигменты не вступают во взаимодействие с расплавом эмали и не растворяются в нем. [61] Они находятся в эмали, как и глушитель, в мелкодисперсном состоянии, равномерно распределены в эмали, вызывают избирательное поглощение и рассеяние света, благодаря чему эмаль становится непрозрачной и окрашенной.

От разности показателей преломления эмали и пигмента и от степени дисперсности последнего зависит степень заглушенности эмали при цветном глушении, как и при белом, поэтому далее приведем показатели преломления некоторых пигментов (таблица 1.13).

Таблица 1.13 – Средние значения показателей преломления некоторых пигментов

Пигмент	Fe ₂ O ₃	CdS	PbWO ₄	Cr ₂ O ₃	PbCrO ₄	Sb ₂ S ₃
<i>n_D</i>	3,08	2,7	2,6	2,5	2,4	2,09

Эти данные показывают, что показатель преломления отдельных пигментов превышает показатель преломления глушителей и поэтому интенсивность окраски при цветном глушении выше и зависит от количества пигмента в эмали, от величины его частиц, а также от степени глушения эмали. [2]

Если пигмент добавляют к заглушенной эмали, то окраска ослабляется и чем сильнее заглушена эмаль, тем слабее ее окраска. Поэтому для получения интенсивной окраски при небольшой добавке пигмента необходимо применять незаглушенные прозрачные эмали. [53, 61]

Так как детальная информация об особенностях возможных механизмов окраски при добавлении пигментов отсутствует, то далее рассмотрим составы и способы дисперсионного цветного глушения эмалей.

Дисперсионные пигменты представляют собой спеченные керамические или минеральные краски, часто состоящие из простых или дотированных оксидов, простых или двойных халькогенидов, но наиболее часто из двойных

или многокомпонентных оксидных соединений со шпинельной или пироксеновой структурой. [53] Составы наиболее распространенных пигментов представлены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Составы пигментов, %

Компонент	Черный	Сине-зеленый	Синий	Зеленый	Коричневый	Кадмиевый красный
Cr ₂ O ₃	40-48	30	18	48	12	–
Fe ₂ O ₃	23-50	–	–	–	14	–
CoO	11-20	5	36	–	–	–
ZnO	–	15	–	28	64	–
Al ₂ O ₃	–	50	46	–	10	–
MnO	9	–	–	–	–	–
CdS	–	–	–	–	–	14-16
CdSe	–	–	–	–	–	7-15

Далее представлены и описаны основные пигменты, которые используются в производстве эмалевых покрытий.

Синим пигментом является кобальтовый синий (CoO·Al₂O₃), шпинель или смесь шпинели с Al₂O₃, который дает интенсивную синюю окраску с красным оттенком. Зеленый оттенок получается при избытке CoO, добавка MnO и ZnO дает фиолетовое тонирование, сине-зеленая смешанная шпинель CoO·(Al₂O₃, Cr₂O₃) получается при использовании Cr₂O₃. В керамическом пигменте (ZrSiO₄ + V₂O₄) – цирконванадин синий, ванадий может присутствовать в разных степенях окисления, что и приводит к разным окраскам (V³⁺ дает зеленую окраску, V⁴⁺ – синюю, V⁵⁺ – желтую). Для получения фиолетовых тонов в качестве пигмента используют фосфат марганца.

Получение интенсивно окрашенных зеленых эмалей возможно при добавлении в качестве пигмента оксид хрома. Оксид Cr₂O₃ можно применять также в сочетании с твердым раствором ZnO·CoO (зеленый Ринмена), кроме того, зеленую окраску получают путем применения смесей оксидов различного состава: TiO₂ + NiO + ZnO + CoO + Al₂O₃, TiO₂ + NiO + Cr₂O₃ + CaO + Al₂O₃, CoO + Cr₂O₃ + TiO₂ + Sb₂O₃ или ZrSiO₄ + V₂O₃ + Pr₂O₃, Fe₂O₃ + CuO, CoO + CdS. [61]

Наиболее интенсивным желтым пигментом является сульфид кадмия

CdS, который в зависимости от технологии получения и модификации (α - или β -CdS) может давать различные оттенки окраски. Менее распространенным и обладающий невысокой красящей силой является неаполитанский желтый пигмент $\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, дающий лимонно-желтый и коричнево-желтый цвета с переменным содержанием оксидов и возможностью замены PbO на ZnO и Sb_2O_5 на SnO_2 , или CeO_2 . Различные желтые окраски можно получить посредством добавок химически стойких рутиловых пигментов, представляющих собой твердые растворы TiO_2 (рутила), Sb_2O_3 , Cr_2O_3 или WO_3 и какого-либо окрашивающего оксида. Желтые пигменты возможно получать и в других системах: TiO_2 – Sb_2O_3 – NiO , TiO_2 – Sb_2O_3 – CuO , ZrSiO_4 – Pr_2O_3 и ZrO_2 , (TiO_2) – V_2O_5 . Кремовый цвет получают в системах SnO_2 – V_2O_5 или SnO_2 – Pr_2O_3 , оранжевый – при помощи рутилового пигмента TiO_2 – Sb_2O_3 – Cr_2O_3 или путем смешения желтого и красного пигментов. [53]

Интенсивные коричневые цвета возможно получить только с помощью смешанных пигментов, например: $\text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CoO} (\text{NiO}) + \text{ZnO}$ или цинковой шпинели $\text{ZnO} \cdot (\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ с разными коричневыми оттенками. Красно-коричневый цвет получают при добавлении Fe_2O_3 , охровые окраски дает рутиловый пигмент с оксидом кобальта, для цвета красной охры – $\text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, для цвета золотой охры – $\text{TiO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. [61]

Традиционным красным пигментом является твердый раствор сульфида и селенида кадмия $\text{Cd} (\text{S}, \text{Se})$, варьируя содержания селена, в котором, можно получать разные интенсивности окраски от оранжевой до красной и фиолетовой. Однако при получении красных эмалей необходимо учитывать чувствительность кадмиевого красного пигмента к заправочным средствам (кроме Na_2SiF_6), к недожогу (появляется грязная коричневая окраска), а также к печным газам и парам кислот. [53, 61]

Для получения эмали розового цвета возможно применение нескольких видов смешанных пигментов, дающих окраску от розового до пурпурного цвета: твердого раствора SnO_2 и Cr_2O_3 с добавкой извести, $\text{SnO}_2 (\text{ZrO}_2, \text{WO}_3) +$

CaO и $ZrSiO_4 + Fe_2O_3$.

Черные пигменты представляют собой смеси оксидов в разных сочетаниях в виде шпинельных фаз, обожженные при высоких температурах: FeO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO, NiO, MnO, MnO_2 , CuO, а также с применением FeS, добавляемые при помоле шликера. В процессе обжига многоборных эмалей часть пигментов может растворяться в расплаве, однако получающееся черное стекло также способно интенсивно поглощать свет.

Серые пигменты представляют собой смешанные оксиды $MoO_3 + Al_2O_3$ (иногда сюда добавляют $ZnO + SnO_2$), $TiO_2 + V_2O_5$ или $TiO_2 + Sb_2O_5 + V_2O_5$, а также путем введения черного пигмента в белые эмали, смешения черного пигмента с глушителем (или каолином) или смешения белой и черной эмалей. [62, 63]

Таким образом, установлены особенности химического состава пигментов и условий их введения в шликерную суспензию для получения различных цветов и оттенков эмалевых покрытий для металлов.

1.3.4 Механизмы окраски эмалевых покрытий

Сущность механизма окрашивания различных аморфных и кристаллических материалов основывается на современных представлениях о природе окраски с учетом теорий молекулярных орбиталей (МО), кристаллического поля и зонной теории [64], в соответствии с которыми окраска, вызываемая ионами переходных элементов, определяется:

- окраской, вызванной спектрами переноса заряда;
- окраской, вызванной спектрами кристаллического поля, с переходами между уровнями d-электронов;
- изменениями окраски, вызванной интервалентными взаимодействиями группировок ионов $Fe^{2+}-O-Fe^{3+}$, $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$, $Fe^{2+}-O-Mn^{3+}$, $Fe^{2+}-O-Mn^{4+}$ и т.д. [62]

Известно, что окраска различных материалов обусловлена электромагнитным излучением, связанным с полосами переноса заряда, т.е. спектром

поглощения света. Механизм возникновения полос переноса заряда отличается от механизма возникновения полос кристаллического поля, который связан с переносом электронов от ионов кислорода к ионам хромофора. Согласно теории МО полосы переноса заряда связаны с переходами с заполненных связывающих $2p$ – активных орбиталей кислорода на антисвязывающие незаполненные орбитали, состоящие преимущественно из $3d$ – атомных орбиталей (АО) металла. Уровни d – электронов представляют в схеме МО (рисунок 1.6) разрыхляющие антисвязывающие молекулярные орбитали (две МО в октаэдре t_{2g} и 1_g в тетраэдре 1 и t_2), заполняющиеся различным числом d – электронов, одна из которых является σ – орбиталью (1_g в октаэдре; t_2 – частично σ , частично π – в тетраэдре), другая π – орбиталью (t_{2g} – в октаэдре, 1 – в тетраэдре). [62]

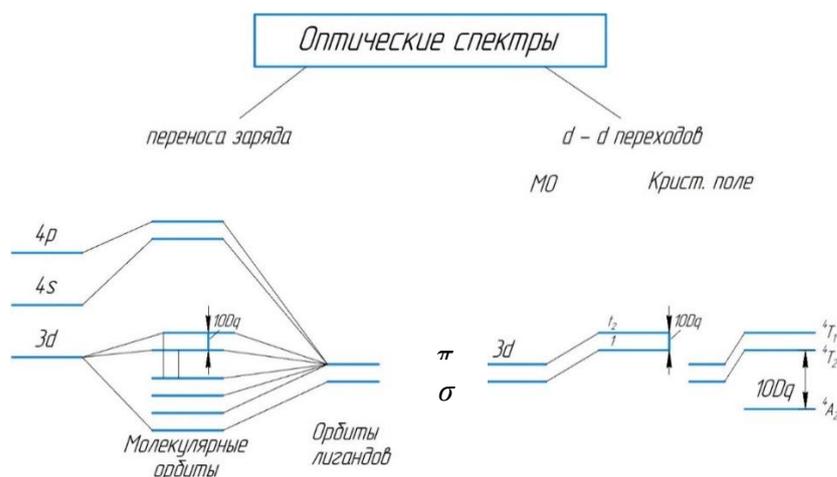


Рисунок 1.6 – Оптические спектры переходных электронов и их молекулярные орбитали

Только две МО t_2 и 1 (до пяти при понижении симметрии) определяют спектры кристаллического поля, но переходы осуществляются не непосредственно между этими МО, а состоянием, описываемым термами в результате спин-орбитального взаимодействия. [62]

Необходимо учитывать вклад полос поглощения кристаллического поля в окраску, но их интенсивность на три-четыре порядка меньше, чем полос поглощения переноса заряда. Полосы поглощения кристаллического поля ($d-d$ переходы) еще больше усиливают окраску кристаллического тела из-за различий в строении кристаллической решетки (наличие реберных или

плоскостных связей, степень симметрии и т.д.).

Спектры переноса заряда наблюдаются для всех ионов переходных металлов, но особенно важны для окраски стекла и стеклообразных материалов, содержащих d- и f-электроны. Кроме того, при оценке окраски различных материалов необходимо учитывать, что полосы поглощения этих ионов лежат в разных областях видимого и ультрафиолетового спектра. [53, 62]

Как известно эмали могут окрашиваться теми же способами, что и стёкла, т.е. ионными, коллоидными красителями и пигментами, которые содержат d- и f-элементы, обеспечивающие различные механизмы их окраски.

Коллоидные красители (золото, серебро и медь) используются в основном в ювелирных эмалях, вводятся в шихту и равномерно растворяются в расплаве стекла при варке. Окраска проявляется только при повторном нагреве стекла до температуры размягчения; при этом выделяется очень большое количество кристаллических центров размером от 1 до 100 мкм. Эти кристаллические центры, с одной стороны, обладают собственным избирательным поглощением, а с другой – рассеивают свет. В результате золото и медь придают красный цвет, а серебро – желтый. Интенсивность окраски зависит от состава эмали, концентрации красителя и температуры индукции, то есть многократного нагрева. Эмали, окрашенные таким образом, прозрачны в тонких слоях.

Ионные красители также растворяются в расплаве эмали, но окрашивают ее сразу в процессе варки. Данный способ окрашивания требует соблюдения определенных технологических параметров (состава эмали, условий варки фритты и обжига покрытий) для предотвращения валентного перехода окрашивающих ионов, приводящего к изменению окраски фритты. Ионными красителями являются катионы переходных и редкоземельных элементов, которые в ионном состоянии они имеют неспаренные электроны или незаполненные d- и f-орбитали. [2] Наиболее часто используют оксиды кобальта, никеля, меди, хрома, марганца, железа и некоторых других элементов, при этом окраска зависит от заряда катиона и его координационного числа. Так, $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ – дает густо-синий цвет, $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$ – розовый, $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ – синий, $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$

– желто-зеленый, $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ – желто-коричневый, $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_4]$ – фиолетовый, $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6]$ – желтоватый, $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_4]$ – фиолетовый, $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ – зеленый, $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_4]$ – желтый. Необходимо учитывать, что в стеклах основного характера образуются группы с координационным числом 4, а в кислых – 6 или обе координации могут существовать одновременно, например $[\text{NiO}_4]$ – фиолетовая и $[\text{NiO}_6]$ – желтая дают результирующую серую окраску. Поэтому увеличение кислотности эмали, увеличение температуры и продолжительности варки фритты, наличие в шихте восстановителей смещают равновесие в сторону образования оксидов низшей валентности: Cr_2O_3 , MnO , FeO , CoO и т.д. [2]

Интенсивность окраски зависит от двух факторов: от концентрации красящих катионов и от степени заглушенности эмали. В общем случае, чем интенсивнее заглушенность, тем слабее окраска. Поэтому яркий сочный цвет может быть получен только в том случае, если эмаль заглушена слабо или совсем не заглушена. Зачастую применяют различное сочетание глушителя и красителя: белый глушитель и ионный краситель, цветной пигмент и ионный краситель и т.д. Однако в любом случае, чем интенсивнее глушение, тем менее яркая получается окраска, но в этом случае можно добиться получения мягких, пастельных тонов. [58]

Таким образом, в качестве фритты для получения окрашенного эмалевого покрытия может использоваться либо белая заглушенная стеклокристаллическая эмаль, либо бесцветная стекловидная эмаль.

1.4 Выводы

1. В ходе аналитических исследований установлено, что самым эффективным вариантом облицовочных панелей являются энергосберегающие облицовочные стальные эмалированные панели, которые демонстрируют высокую устойчивость к неблагоприятным климатическим условиям, стойкость к вандальному воздействию, к открытому огню и не выделяющих токсических веществ. Такие панели представляют собой стальные листы, которые покрыты

стекловидной эмалью. Их толщина может варьироваться от 200 до 500 мм, материал негорючий, может выдерживать перепады температур от -60 до $+450$ °С. Изделия из такого материала легки в уходе и могут служить более 50 лет.

2. Стеклоэмалевое покрытие для стальных облицовочных панелей должно обладать определенными физико-химическими и эстетико-потребительскими свойствами, такими как: ТКЛР – $(90-115) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; растекаемость – 30–60 мм; химическая стойкость к 10 %-ой кальцинированной соде – не ниже класса А; химическая стойкость к 4 %-ой уксусной кислоте – не ниже класса А; цветовой оттенок – по требованию заказчика; коэффициент диффузного отражения по МС-20 (белизна) – не менее 78 %; блеск по УФ-6 – не менее 45 %; коэффициент яркости – не менее 75 %; неравномерность покрытия – не более 25 %; толщина покрытия – не более 1,0 мм; ударная прочность – 0,39 (0,04) Дж (кгс·м); термошок – нет дефектов после 24 часов; абразивостойкость – без дефектов после 150 циклов; стойкость к холодной кислоте, ISO 2722 – не ниже класса А; стойкость к горячей кислоте, ISO 2742 – не выше 18,5 г/м²; стойкость к истиранию – стойкое;

3. Анализ всех существующих на сегодняшний день марок малоуглеродистых сталей для эмалирования, выпускаемых российскими предприятиями, позволил выявить оптимальную марку 08ЮР по составам, свойствам и объему производства как наиболее масштабно используемую в производстве эмалированных изделий и характеризующуюся средним содержанием углерода, незначительным содержанием легирующих компонентов и оптимальными свойствами. Поэтому использование данной марки в крупномасштабном производстве облицовочных эмалированных панелей экономически целесообразно и именно данная марка стали используется в данных исследованиях, как наиболее подходящий металл для эмалирования облицовочных панелей.

4. Установлены основные технологические стадии получения стальных эмалированных облицовочных панелей и описана технология, включающая такие стадии как: подготовка металла к эмалированию, варка фритты и

нанесение шликера, обжиг изделия, декорирование, которая позволит получать высококачественные изделия как однотонные, так и с многоцветными рисунками практически любой степени сложности.

5. Наиболее оптимальными с точки зрения интенсивности является глушение кристаллическими веществами в случае необходимости получения белых эмалей и посредством введения твердых, нерастворимых в расплаве эмали соединений в случае необходимости получения интенсивно окрашенных покрытий.

6. Установлено, что наиболее интенсивным видом из трех выявленных механизмов глушения является глушение с выделением кристаллов, а именно диоксидом титана в форме рутила и анатаза, которые способны выкристаллизовываться из расплава при обжиге стеклоэмали, а в качестве средств предварительного глушения целесообразно использование фторидов, которые способствуют зародышеобразованию кристаллов и обладают модифицирующим действием. При этом необходимо обеспечить определенное соотношение и содержание других компонентов эмали, наличие которых будет способствовать более интенсивному глушению.

7. Установлено, что пастельные тона стеклоэмалевых покрытий получают методом добавления пигмента к белому составу. На основе титансодержащей эмали можно получать как белые, так и цветные стеклокристаллические эмали пастельных тонов, цветные же эмали возможно получать только на основе прозрачных стекловидных эмалей.

8. Обзор научных информационных источников, относящихся к области исследований выявлено, что:

– в литературе отмечается перспективность и актуальность разработки, синтеза, технологических и физических свойств стеклокристаллических эмалевых покрытий отечественного производства для стальных облицовочных панелей;

– все изученные работы имеют прикладной характер и посвящены исключительно синтезу фритты и определению ее основных свойств,

исследованию фундаментальных физико-химических процессов стеклообразования эмалевых покрытий и обобщению полученных результатов не уделяется практически никакого внимания;

– данная разработка стеклоэмалевого покрытия для облицовочных стальных эмалированных панелей еще не была проведена, что свидетельствует о патентной чистоте планируемых исследований.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ВИДОВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Составление шихты, варка фритты и эмалирование стали

Расчет шихты ведется на основании разработанного химического состава фритт в виде суммы оксидов равной 100 %. [35] В случае присутствия в составе фритты фтора, его содержание выносится за сумму, равную 100 %. [65]

Цель расчета шихты – установление количества отдельных видов исходных материалов для получения 100 мас. частей заданного состава эмали с учетом химического состава сырьевых материалов. Для расчета состава шихты применяют приведенные данные [53, с. 466 приложение 1] процентного содержания оксидов, переходящих в эмаль из исходных материалов. [2]

Расчет шихты осуществляют с выбора сырьевых материалов, посредством каждого из которых будут введены в состав шихты заданное количество необходимых оксидов. [35]

Расчет шихты начинается с установления необходимого для введения x % F^- количества кремнефтористого натрия. В случае чистого материала потребуется $1,65 \cdot x = y$ мас. ч. Na_2SiF_6 (1,65 – шихтный множитель). [53, с. 466 приложение 1] Это количество кремнефтористого натрия введет в состав эмали, кроме F^- , еще и SiO_2 , Na_2O , соответственно, в количествах (мас. ч.): $y \cdot 31,9/100 = X_{SiO_2}$ и $y \cdot 33,0/100 = X_{Na_2O}$.

Однако идеально чистого кремнефтористого натрия нет и поэтому с учетом регламентаций ГОСТа производится перерасчет. Если кремнефтористый натрий содержит F^- – 56,0 %, SiO_2 – 30,08 %, Na_2O – 31,0 %. Поэтому для обеспечения содержания заданного составом эмали фтора потребуется не y мас.ч., а $2 \cdot 100/56 = 3,57$ мас.ч. кремнефтористого натрия. Это количество дает, кроме F^- , 1,07 % SiO_2 и 1,1 % Na_2O , что учитывается при расчете количества кварцевого песка и соды. Подобным же образом с учетом шихтных множителей [53, с. 466 приложение 1] рассматривают и остальные составляющие шихту компоненты.

Подготовка поверхности стальных изделий. К образованию дефектов эмалевого покрытия приводит слабое сцепление эмали с металлом, так как на поверхности изделия находится значительное количество загрязнений. Полный цикл химической обработки состоит из следующих операций: обезжиривание; промывка; травление; промывка; нейтрализация; сушка. [19]

Составы растворов для обезжиривания, травления и нейтрализации, а также режимы предварительной химической обработки поверхности стали приведены в таблице 2.1. [35]

Таблица 2.1 – Состав растворов и режимы предварительной обработки стали

Наименование стадии обработки	Наименование и состав компонентов, %	Температура раствора, °С	Продолжительность обработки, мин
Обезжиривание	Na ₂ CO ₃ –4,0; NaOH–4,0	100	6–10
Промывка	H ₂ O	70–80	4–6
Травление	HCl–11	20	6–10
Промывка	H ₂ O	20	4–6
Нейтрализация (пассивация)	Na ₂ CO ₃ –0,6; Na ₃ PO ₄ –0,3	90	5–6
Сушка нагретым воздухом (t, °С)		120	

Варку фритты производят из предварительно составленной в заданных пропорциях и тщательно смешанной стекольной шихты, которую загружают в алундовые тигли и помещают в холодную электрическую печь сопротивления с дисилицид-молибденовыми нагревателями. Варку фритты проводится при температуре 1250–1300 °С с выдержкой 30–50 мин. [35]

Охлаждение сваренной стекломассы производят методом мокрой грануляции в холодной воде, далее ее подвергают сушке в сушильном шкафу при температуре не более 100 °С. [35]

Нанесение эмалевых покрытий. Полученную стекловидную фритту 100 % измельчают на валковой мельнице в фарфоровых барабанах с добавками на помол 40 % воды, 4 % огнеупорной глины Владимирского месторождения, 0,1 % электролитов NaNO₃, KCl. Нанесение приготовленного шликера осуществляют путем облива металлического образца с его дальнейшей

сушкой в сушильном шкафу при температуре не выше 100°C до полного испарения влаги.

Обжиг покровных эмалей. Обжигом называется процесс нагревания изделий, покрытых «бисквитным» слоем, до полного расплавления и получения сплошного покрытия на металлическом субстрате. [19] При этом покровная эмаль сцепляется с грунтовым слоем. Обжиг эмалевого покрытия ведут в муфельной электрической печи при температуре 750–850 °С с выдержкой 3–5 мин.

Покровную эмаль наносят на предварительно загрунтованные стальные образцы шликерным способом слоем равномерной толщины. После чего изделие загружают в сушильный шкаф до полного высыхания шликера, а затем отправляют в печь для обжига при температуре 720–850 °С с выдержкой 3–5 мин, затем образец охлаждают при комнатной температуре. [53, 58, 66, 67]

2.2 Методы исследований фритт и эмалевых покрытий

Изучение основных технологических, эстетико-потребительских и физико-химических свойств стальных эмалированных облицовочных панелей использовались различные стандартные методы исследования, описание которых представлено ниже. [34, 68, 69]

Дилатометрический метод исследования позволяет определить температуру трансформации эмали, ее температуру размягчения, температурный коэффициент расширения эмалевых покрытий. [9, 28, 35] Важность данных термических свойств предопределяется необходимостью соответствия ТКЛР эмали и металлического субстрата, что предотвращает образование трещин и отколов покрытия, снижение термомеханической прочности и деформацию изделий. [35, 60, 71]

На рисунке 2.1 приведена схема разработанного В.Е. Горбатенко с сотрудниками вертикального кварцевого дилатометра. В этом устройстве предусмотрена возможность как автоматической записи кривых удлинения испытуемого образца и его температуры, так и визуального наблюдения за

показаниями приборов контроля удлинения исследуемого образца и его температуры. [72]

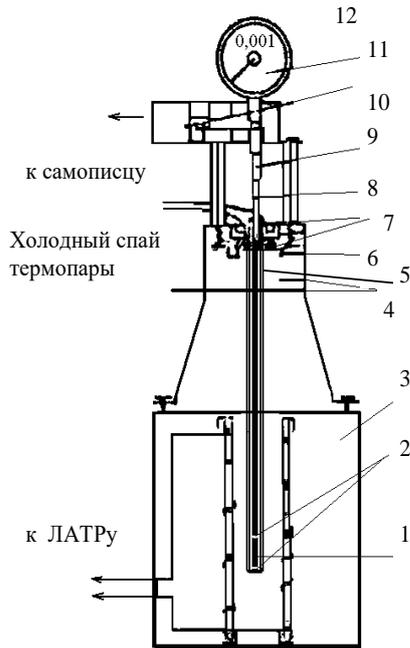


Рисунок 2.1 – Схема вертикального кварцевого дилатометра

Испытуемый образец 1 помещают в специальную пробирку 8 из кварцевого стекла. Вертикальное положение образца обеспечивают верхние и нижние выступы 2, направленные внутрь пробирки; в каждом ряду предусмотрено по четыре выступа – по одному через каждые 90°. Пробирка 8 помещена в пробирку 5, служащую защитой термопары 4 и способствующую равномерному нагреву образца 1. На открытых концах обе пробирки закреплены в специальные металлические кольца 7. При сборке пробирок 8 и 5 кольца 7 просто и надежно соединяются гайкой 6, что обеспечивает соосность обеих пробирок. Испытуемые образцы 1 длиной $50 \pm 0,02$ мм диаметром около 4 мм изготавливаются любым способом, обеспечивающим неизменность первоначального химического состава и структуры испытуемого материала. Подъем температуры образца 1 ведут с постоянной скоростью, обычно 3 град/мин.

Относительное удлинение $\Delta_{t_n-t_k}$ (в %) и ТКЛР $\alpha_{t_n-t_k}$ (в K^{-1}) образца эмали рассчитывают по формулам:

$$\Delta_{t_n-t_k} = (1000\Delta_{t_n-t_k} + Ml_n) / 100l_n,$$

$$\alpha_{t_n-t_k} = (1000\Delta_{t_n-t_k} + Ml_n) / [1000(t_k - t_n)l_n],$$

где $\Delta_{t_n-t_k}$ – абсолютное удлинение, мм; $(t_k - t_n)$ – разность между конечной и начальной температурами; l_n – исходная длина образца, мм; M – поправка на тепловое расширение, $\text{мкм} \cdot \text{мм}^{-1}$. [29]

Исследуемые образцы эмали изготавливают либо прессованием из порошка фритты с последующим спеканием, либо выливанием расплава в

Испытуемый образец 1 помещают в специальную пробирку 8 из кварцевого стекла. Вертикальное положение образца обеспечивают верхние и нижние выступы 2, направленные внутрь пробирки; в каждом ряду предусмотрено по четыре выступа – по одному через каждые 90°. Пробирка 8 помещена в пробирку 5, служащую защитой термопары 4 и способствующую равномерному нагреву образца 1. На открытых концах обе пробирки закреплены в специальные металлические кольца 7. При сборке пробирок 8 и 5 кольца 7 просто и надежно соединяются гайкой 6, что обеспечивает соосность обеих пробирок.

металлическую фому. [42]

Для определения растекаемости два спрессованных цилиндрических образца испытываемой фритты и один стандартный образец устанавливают на пластинку для растекания (рисунок 2.2), высушивают при температуре 70–110 °С не менее 15 мин. Затем переносят ее в предварительно нагретую до (860 ± 5) °С печь и устанавливают в горизонтальное положение на подставку. Подставку с пластинкой в этом положении выдерживают в течение (60 ± 5) с, затем ее устанавливают в наклонное положение 45° и выдерживают: в течение (120 ± 5) с – с образцами из грунтовой фритты, в течение (300 ± 5) с – с образцами из покровной фритты. Пластинку извлекают из печи, охлаждают и измеряют штангенциркулем

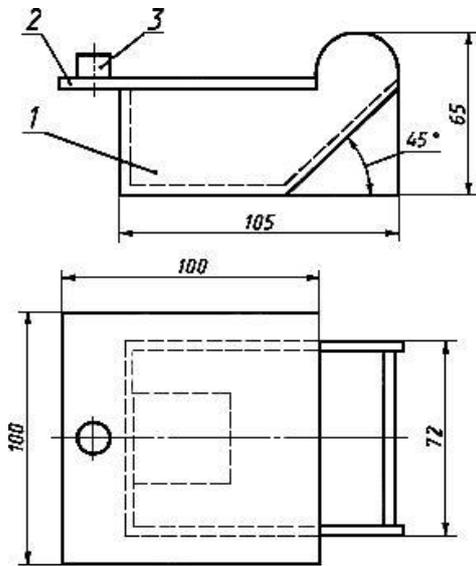


Рисунок 2.2 – Подставка для определения растекаемости фритт: 1 – подставка; 2 – пластинка; 3 – образец фритты
длину растекания образца.

длину растекания (рисунок 2.2), высушивают при температуре 70–110 °С не менее 15 мин. Затем переносят ее в предварительно нагретую до (860 ± 5) °С печь и устанавливают в горизонтальное положение на подставку. Подставку с пластинкой в этом положении выдерживают в течение (60 ± 5) с, затем ее устанавливают в наклонное положение 45° и выдерживают: в течение (120 ± 5) с – с образцами из грунтовой фритты, в течение (300 ± 5) с – с образцами из покровной фритты. Пластинку извлекают из печи, охлаждают и измеряют штангенциркулем

Растекаемость фритт L , мм, вычисляют по формуле

$$L = \frac{l_u}{l_{CO}} \cdot l_a,$$

где l_u – длина растекания испытываемой фритты, мм; l_{CO} – длина растекания СО фритты, мм; l_a – аттестованное значение длины растекания СО фритты, мм.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений. Допускаемое расхождение результатов двух параллельных испытаний растекаемости фритт на одной пластине не должно превышать значений, указанных в таблице 2.2.

Предельная погрешность результата испытаний растекаемости составляет 15 % при доверительной вероятности 0,95. [29]

Таблица 2.2 – Значения растекаемости и допустимое расхождение результатов

Значение растекаемости, мм	Допускаемое расхождение результатов испытаний, мм	
	на одной пластинке	на двух пластинках
14–30	1,0	3,5
30–55	2,0	6,5
55–80	3,0	10,0

Определение химической стойкости проводят экспресс методом контроля на образцах – проба пятном, с помощью которого можно быстро и качественно определить химическую стойкость к кислотам исследуемых эмалевых покрытий. [28, 35] На ровный горизонтальный участок эмалированной поверхности образца, помещают фильтровальную бумагу, на которую с помощью пипетки наносят 4 %-ый раствор уксусной кислоты и выдерживают в течение 1 часа. Далее фильтровальную бумагу удаляют, а участок испытанной поверхности промывают проточной водой, протирают и тщательно высушивают. Затем на него карандашом наносят (без нажима) штриховку с просветом между линиями не более 1 мм. Штриховку удаляют чистой тканью без нажима. Эмалевое покрытие считают химически стойким к кислотам, если на нем не останется следов карандаша.

Определение химической стойкости эмалевого покрытия к щелочам проводят на участке эмалевого покрытия посредством нанесения 10 %-ого раствора безводного углекислого натрия и выдержки в течение 20 мин. После удаления раствора поверхность протирают насухо и затем в нее втирают порошок графита или двуокиси марганца. После удаления порошка испытанную поверхность подвергают визуальному осмотру при естественном свете. Эмалевое покрытие считают химически стойким к щелочам, если на нем не будет обнаружено заметного потемнения. [27, 73]

Класс химической стойкости определяется визуально в отраженном свете по характеру изменения поверхности покрытия в месте воздействия реагента (рисунок 2.3). Покрытия класса АА и А считаются стойкими и гарантируют длительную службу изделий; класса В – промежуточными; а покрытия

классов С и Д – нестойкими. [35]



Рисунок 2.3 – Схема оценки результата химической стойкости к кислоте: AA – не обнаружено каких-либо изменений; А – заметно слабое потускнение; при штриховке карандашом не обнаруживается граница пятна; В – заметное потускнение; при штриховке пятна карандашом обнаруживается граница пятна; штриховка стирается сухой тканью; С – то же, но штриховка стирается лишь влажной тканью; Д – грубая матовость [35]

Определение спектрофотометрических характеристик [74–76] синтезированных эмалевых покрытий проводили с помощью спектрофотометра

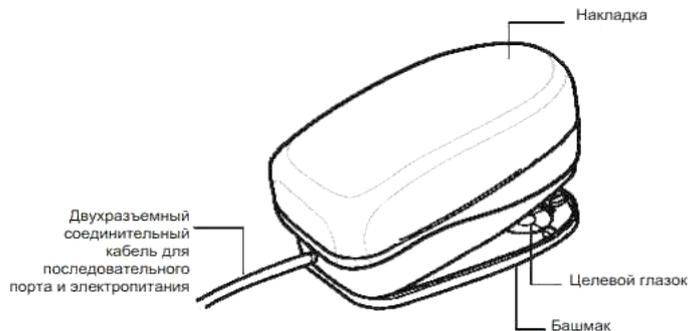


Рисунок 2.4 – Схема спектрофотометра X-Rite DTP22 Digital Swatch book

X-Rite DTP22 Digital Swatch book (рисунок 2.4). С помощью специальной программы на экран компьютерного монитора выводились спектральные данные цвета исследуемого покрытия. [35]

Определение степени белизны стеклокристаллических эмалей проводили по оценке КДО с помощью белизномера марки ФБ-2. Интенсивность отраженного пучка света от поверхности образца измеряется посредством селеновых фотоэлементов, а показания фиксируются на микроамперметре. В качестве эталона белизны использовались заглушенные стекла марки МС-20 с КДО 0,96 (или 96 %). [35, 72, 77, 78]

Блеск эмалевых покрытий определяли с помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2 по отношению к полированной металлической пластине, значение которого должно составлять не менее 75 %. [35]

Сплошность покрытия, которая является важной характеристикой качества и эксплуатационной надежности эмалированного изделия, оценивалась электрическим методом, основанным на регистрации тока в цепи эмалированное изделие–электролит (1 %-ный раствор NaCl) – электрод. Измерение проводят при напряжении постоянного тока 110–120 В в течение 10 мин. Отсутствие в цепи тока свидетельствует о сплошности эмалевого покрытия.

Для изучения процесса формирования эмалевых покрытий при обжиге используется устройство (рисунок 2.5), позволяющее при фиксированном положении образца наблюдать его в фокальной плоскости микроскопа и соединенной с ним фото- или видеокамерой в сочетании с накатываемой печью. Это обеспечивает возможность практически непрерывного наблюдения за исследуемыми видимыми процессами на любой стадии термообработки. В нагреваемом эмалируемом металлическом образце устройство позволяет определять температуру начала появления усадочных трещин и разрывов, начала оплавления, регистрировать количество и размеры газовых пузырей, устанавливать продолжительность затекания размягченной эмали в образовавшиеся кратеры, исследовать вторичные вскипания, пузыри охлаждения и т.п. [19]

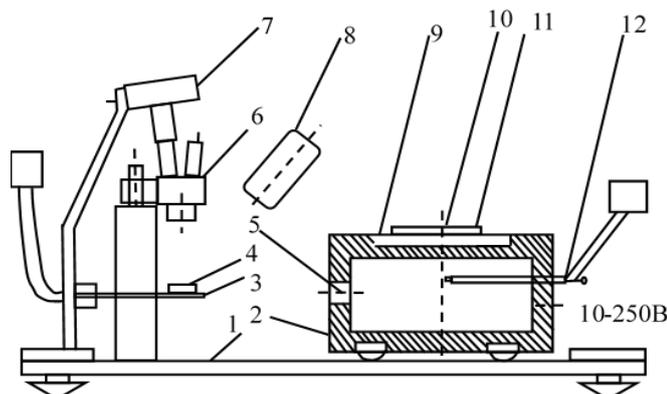


Рисунок 2.5 – Схема устройства для изучения процесса формирования эмалевых покрытий при обжиге: 1 – подвижная электропечь, 2 – стабилизатор напряжения, 3 – консольный держатель, 4 – подготовленный образец, 5 – отверстие, через которое образец может проходить в печь, 6 – микроскоп МБС-1, 7 – фиксирующие электронное устройство, 8 – осветитель (лампа ДРШ-500М с комплектом конденсорных линз), 9 – водяной холодильник, 10 – смотровое окно, 11 – тепловой экран, 12 – термопара

Толщину эмалевых покрытий оценивали с помощью магнитного Толщиномера Константа К5, позволяющего определять их толщину без разрушения (рисунок 2.6). В основу работы прибора положены вихретоковый фазовый, вихретоковый параметрический и импульсный индукционный методы получения первичной информации. [29] Прибор включает постоянный магнит с полюсными башмачками и полюсными наконечниками, а также якорь, насаженный на ось. Магнитный поток Φ , создаваемый постоянным магнитом, распределяется по двум магнитным цепям на потоки, проходящие – $\Phi_{\text{я}}$ через якорь и $\Phi_{\text{п}}$ – через контролируемый участок изделия. При этом на якорь действуют две силы, создающие противоположные по знаку вращающие моменты: один – обусловленный силой спиральной ленточной пружины; второй – обусловленный магнитным потоком $\Phi_{\text{я}}$. Магнитный поток $\Phi_{\text{п}}$ непостоянен и меняется в зависимости от толщины эмалевого покрытия.



Рисунок 2.6 – Константа К5

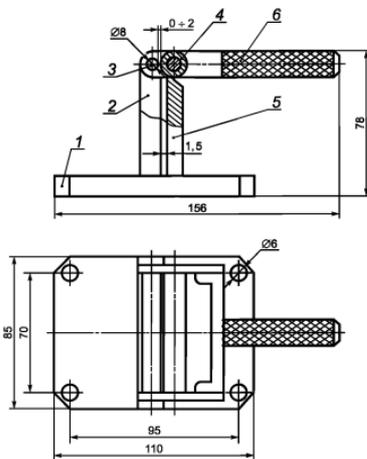


Рисунок 2.7 – Приспособление для изгиба образца: 1 – плита; 2 – стойка; 3 – палец; 4 – обойма; 5 – упор; 6 – рукоятка

Прочность сцепления грунтового покрытия со стальной поверхностью определяется методом, основанном на оценке в баллах состояния поверхности образца с грунтовым покрытием после изгиба на 180° с помощью специального приспособления (рисунок 2.7) на жестко закрепленной оправке радиусом 4 мм. Для испытания используют образцы со слоем грунтового покрытия с одной стороны, которое должно быть с наружной стороны изогнутого образца. [29] Прочность сцепления оценивают в баллах сравнением степени разрушения эмалевого покрытия на образце в соответствии с таблицей 2.3.

Таблица 2.3 – Прочность сцепления в баллах

Характер откола стеклоэмалевого покрытия после испытания образца на прочность сцепления, умноженную на два	Балл	Площадь откола стеклоэмалевого покрытия от поверхности стали, %
	1	80–90
	2	50–60
	3	20–30
	4	1–10
	5	Менее 1

Прочность эмалевых покрытий на стальных образцах на удар оценивают энергией удара (Дж), повреждающей покрытие. Для испытания на удар существует много способов, например испытания маятником, падающим клином или шаром, ударным стержнем. По ГОСТ 24788-81 величина работы удара в зависимости от толщины исходного металла (0,5–2,5 мм включи-

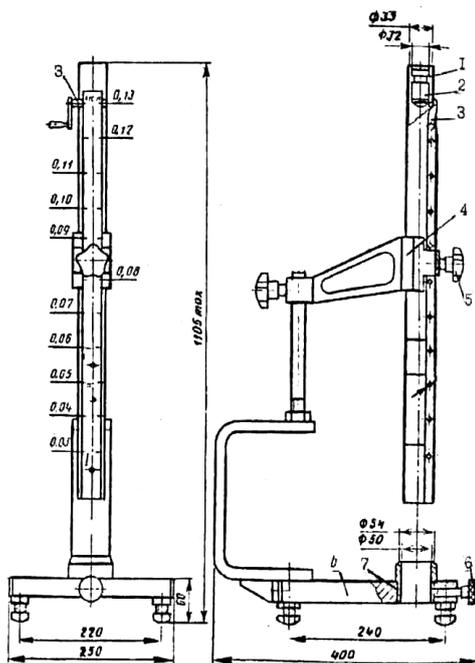


Рисунок 2.8 – Установка для определения ударной прочности эмалевого покрытия: 1 – труба направляющая; 2 – ударник; 3 – фиксатор; 4 – кронштейн; 5 – стопор трубы; 6 – стопор кольца; 7 – кольцо (комплект); 8 – основание

тельно) должна составлять 0,29–0,98 Дж для первой категории качества и 0,39–1,18 Дж для высшей категории. После испытания на эмалированной поверхности не должно быть отколов эмали, допустимы вмятины и трещины на эмалевом покрытии и с обратной стороны испытуемого образца. Испытания проводятся на плоских участках изделия с помощью установки для определения ударопрочности (рисунок 2.8) воздействием ударника массой 0,2 кг со сферической рабочей поверхностью диаметром 25,4 мм. [27, 35]

Испытания покрытий на термостойкость оценивали по максимальному

количеству термоциклов (нагрев до 232°C и последующее охлаждение до 20°C), при которых не наступает разрушение эмали. [35]

Микроскопические исследования эмалевых покрытий проводили с помощью металлографического микроскопа Levenhuk D870T (тринокуляр) (рисунок 2.9). Так как стеклокристаллические эмалевые покрытия непрозрачны, то изучение микроструктуры производят в потоке лучей, отраженных от поверхности эмали. Данный метод основан на том, что пучок лучей от искусственного источника света, направленный на поверхность эмали, отражается и проходит через оптическую систему микроскопа, попадая в окуляр. Участок поверхности выглядит более ярким при большом количестве отраженных им лучей, а окраска структуры покрытия видна в потоке отраженных лучей в виде участков, отличающихся по цвету. [35, 79]



Рисунок 2.9 –
Микроскоп
Levenhuk D870T

Исследование структуры эмалевого покрытия производили при помощи рентгенографического метода анализа, проецирующего при помощи поперечных электромагнитных колебаний ($\lambda = 10^{-2} - 10^2$).

Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью дифрактометра ДРОН-3 при следующих режимах работы аппарата: трубка рентгеновская с медным анодом – БСВ – 27 см; фильтр – Ni; высокое напряжение на трубке – 27 кВ; анодный ток – 27 мА; шкала скорости счета – 4000–10000 имс/с; постоянная времени – 1 с; скорость поворота счетчика – 2 град/мин; скорость протяжения диаграммной ленты – 600 мм/ч; интервал штрихов отметчиков – 1 град; размер щелевых вертикальных диафрагм: 1-я у рентгеновской трубки – 2×10 мм, 2-я у рентгеновской трубки – 2×10 мм, 3-я у счетчика – 0,5×10 мм. [35]

Для конкретного типа излучения по формуле Вульфа-Брэгга рассчитывались значения межплоскостных расстояний, соответствующие наибольшим

отражениям на существующих рентгенограммах. Эти измерения были использованы для расчетов. Набор параметров элементарной ячейки был установлен путем анализа дифракционных картин, записанных при скоростях от 0,5 до 0,25 град/мин. Идентификацию полученных фаз проводили путем сопоставления расчётных значений межплоскостных расстояний с эталонными. [35, 80, 81]

2.3 Выводы

1. Произведено описание технологических стадий получения эмалевых покрытий на стальных образцах: методики расчета шихты, подготовки поверхности стальных изделий, варки, грануляции фритты, подготовки шликеров, нанесения, сушки и обжига эмалевых покрытий.

2. Приведена методология исследований фритт и эмалевых покрытий для изучения физико-химических и эстетико-потребительских характеристик, которая заключается в использовании таких методов анализа как: рентгенофлуоресцентного метода (спектрометр ARLQUANT'X), сканирующей электронной микроскопией (оптический микроскоп ПОЛАР 1), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3), оптической спектрометрии (спектрофотометр DTP22 X-Rite Color Digital Swatchbook), а также стандартных методов исследования следующих свойств – температурного коэффициента линейного расширения, растекаемости, водостойкости, кислотостойкости, щелочестойкости, прочности сцепления и др.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ НОВЫХ СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ И ДЕКОРАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

В связи с поставленной задачей в данной работе необходимо было разработать составы эмалей и технологию производства стальных антивандальных облицовочных панелей со стеклоэмалевыми и стеклокристаллическими покрытиями с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

На основании результатов аналитического обзора установлено, что для эмалирования стальных облицовочных панелей по двухслойной технологии, целесообразно использовать первым слоем грунтовую эмаль, а вторым покровные эмали прозрачные или заглашенные. Такие эмали должны характеризоваться высокой кислотостойкостью, так как в процессе эксплуатации облицовочных панелей необходимо обеспечение стабильности окраски и высокой химической стойкости покрытия в условиях длительных воздействий атмосферы [19] (влажность до 99 %, перепады температур от -30 до $+450$ °С, солевой туман).

Аналитический обзор литературных данных показал, что облицовочные панели со стеклоэмалевыми и стеклокристаллическими покрытиями должны характеризоваться особыми свойствами, которые можно обеспечить в результате правильно подобранной технологии производства. Но так как облицовочные эмалированные стальные панели в России только набирают популярность, то их технология является ещё весьма неизученной областью. В частности, одной из актуальной проблемы является отсутствие:

- составов грунтовых и покровных эмалевых покрытий, подходящих для строительных стальных панелей,
- ГОСТа или Технических условий для определённой методологии проверки качества облицовочных панелей.

Ранее в диссертационной работе Климовой Л.В. [35] были проведены исследования в области разработки белых стеклокристаллических эмалевых покрытий с высокой степенью белизны для бытовых изделий, однако такие эмали не могут применяться для эмалирования стальных облицовочных панелей, эксплуатирующихся в условиях внешней атмосферы.

Поэтому целью данных исследований являлась разработка и модификация новых составов атмосферостойких стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для защиты стальных облицовочных панелей.

3.1 Разработка составов грунтовых и покровных эмалей

Анализ функционального назначения грунтового и покровного стеклоэмалевого и стеклокристаллического покрытий позволил выявить следующие их роли в системе сталь–эмаль:

– грунтовая эмаль должна обеспечивать: изоляцию покровной эмали от соприкосновения и воздействия металла, которое проявляется, например, в реакциях восстановления оксидов покровной эмали за счет серы и углерода, содержащихся в металле, с образованием газообразных CO, CO₂, H₂, грунт должен выполнять роль буфера (амортизатора) при возникновении в системе сталь–эмаль различного рода напряжений благодаря специально созданной пузырьковой структуры, которая повышает его эластичность;

– покровная эмаль должна обладать высокой коррозионной стойкостью и эксплуатационными свойствами, а также абразивостойкостью.

Для обеспечения выполнения всех перечисленных функциональных ролей далее были сформулированы требования, предъявляемые при синтезе грунтовых и покровных эмалей:

– соответствие температурного коэффициента линейного расширения грунтовой эмали металлической основе – необходимо соблюдать соотношение $\alpha_{\text{эмали}} < \alpha_{\text{металла}}$ во избежание возникновения растягивающих напряжений в эмали и лежать в диапазоне $85\text{--}115 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (ГОСТ Р 52569–2006);

– расширенный температурный интервал обжига, обеспечивающий раннее образование расплава, что предотвратит чрезмерное окисление стали и достаточную вязкость при высокой температуре обжига, что не позволит эмали выгореть 780–820 °С;

– растекаемость – 30–55 мм (ГОСТ Р 52569–2006);

– минимальная толщина для обеспечения минимальных напряжений в процессе охлаждения эмали – не менее 0,2 мм;

– высокие показатели белизны (КДО не менее 75 %), отсутствием дефектов нарушающих сплошность покрытия (ГОСТ Р 52569–2006), химической стойкостью класса А.

Для синтеза грунтовых [82–90] и покровных [91–98] эмалевых покрытий была выбрана система $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, в которой присутствует ряд дополнительных оксидов, входящие в состав любой грунтовой эмали Al_2O_3 , фториды и оксиды сцепления NiO , Co_2O_3 , MnO_2 . Увеличение содержания SiO_2 в эмали повышает температуру плавления и размягчения, также основным стеклообразователем в грунтовых эмалях является борный ангидрид, действующий в эмалевых покрытиях как флюс, то есть снижет их температуру плавления, длительность варки и вязкость, а для повышения плавкости и снижения вязкости и повышения блеска эмали – оксид натрия. Согласно ГОСТ 24405–80 в известных марках грунтовых эмалей, содержание SiO_2 колеблется в довольно широких пределах – 38–64 %, содержание борного ангидрида составляет 13–25 %, а оксида натрия 16–25 %, а в известных марках покровных белых и прозрачных эмалей (таблица 1.3), содержание SiO_2 колеблется в пределах – 42–45 % и 47–53 %, содержание борного ангидрида составляет 12–16 % и 11–17 %, а оксида натрия 11–15 % и 12–18 % соответственно.

Для определения возможных областей стеклообразования была получена диаграмма составов стекол, которые могут являться основой для получения грунтовых и покровных эмалей (рисунок 3.1). В данных исследованиях в грунтовых эмалях принят интервал содержания SiO_2 38,9–49,0 %, B_2O_3 14,4–24,4%, Na_2O 16,0–23,0 %, а количество остальных соединений Al_2O_3 , TiO_2 ,

CaF_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , NiO не варьируется и выбор конкретного значения основывался на значениях из нормативно-технической документации. Для синтеза покровных эмалей также выбрана система $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, интервал содержания которых принят SiO_2 42,0–43,4 %, B_2O_3 12,0–13,0 %, Na_2O 11,0–12,5 %, а для прозрачных интервал содержания SiO_2 47,0–52,2 %, B_2O_3 11,1–15,7 %, Na_2O 13,9–18,0 %, количество остальных соединений остается неизменным.

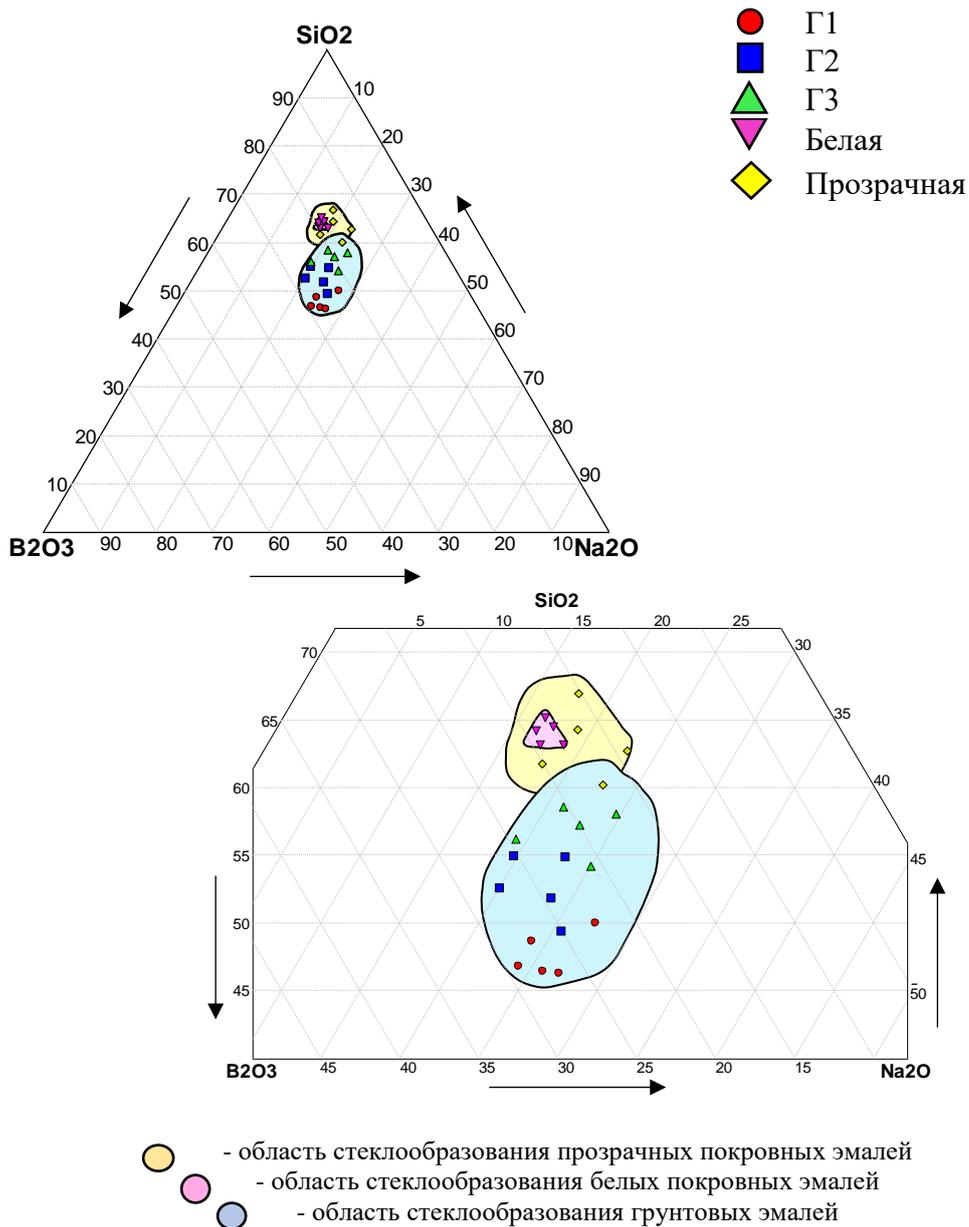


Рисунок 3.1 – Диаграмма областей составов (мас.%)

Для удобства построения данной диаграммы количество варьируемых оксидов SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O было пересчитано на 100 %. В установленных областях составов были синтезированы 5 серий по 5 составов стекломатриц, для

получения грунтовых и покровных эмалевых покрытий (таблица 3.1, 3.4). Изучение их стеклообразования привело к пониманию того, что стекло для эмалевого покрытия можно получить в любой точки выбранной области.

С целью снижения ресурсоемкости технологии производства стальных облицовочных панелей с эмалевыми покрытиями в качестве сырья применяются природные, синтетические и техногенные материалы. В данной работе рассматриваются следующие природные сырьевые материалы: кварцевый песок Миллеровского месторождения (Ростовская область) марки ОВС-020-В, полевой шпат Вишневогорского месторождения (Урал) марки ПШС-0,50-21, синтетические – борная кислота, бура, сода кальцинированная, оксид кобальта марки «х.ч.», оксид никеля марки «х.ч.», диоксид титана марки «ос.ч.», кремнефтористый натрий, селитра калиевая, селитра натриевая, жженая магнезия марки «ч.д.а.», триполифосфат натрия, а в качестве техногенных материалов – золошлаковые отходы топливной энергетики, активно применяемые при синтезе функциональных геополимерных материалов. В результате аналитических исследований из рассматриваемых сырьевых материалов исключены золошлаковые отходы, содержащие 6-10 % Fe_2O_3 , так как качественные эмалевые покрытия должны содержать не более 0,05 % примеси оксида железа, что отрицательно сказывается на белизне и прозрачности покрытия.

Расчет шихты для эмалевых покрытий проводили с учетом данных процентного содержания оксидов, переходящих в эмаль из исходных материалов и в соответствии с данной методикой с помощью компьютерной программы Microsoft Office Excel 2016.

Расширение интервала обжига эмали достигается смешиванием двух (или более) грунтов различного химического состава, так называемым готтированием, с различной температурой размягчения или/и путем введения 5–30 % от массы фритты специальных мельничных добавок, например, молотого кварца, кварцевого песка, полевого шпата, а также введением 4–12 % глины. [53] Обычно смешивают твердый (тугоплавкий) грунт с мягким (легкоплавким). Поэтому, разработаны по пять химических состава грунтовых

эмалей трех серий: Г1 – тугоплавкая, Г2 – тугоплавкая, Г3 – легкоплавкая), которые представлены в таблице 3.1, в таблице 3.2 химические составы сырьевых материалов для синтеза грунтовых эмалей, 3.3 рассчитанные шихтовые составы.

Таблица 3.1 – Составы эмалей для получения грунтового эмалевого покрытия

Маркировка фритты	Номер состава	Содержание, мас. %										ТКЛР $\alpha \cdot 10^{-7}$, K^{-1}
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaF ₂	MnO ₂	Co ₂ O ₃	NiO	Прочность сцепления	
Г1	Г1.1	42,00	19,00	23,00	5,6	1,2	6,6	0,8	0,6	1,2	5	121,08
	Г1.2	38,89	22,49	22,62	5,6	1,2	6,6	0,8	0,6	1,2	5	118,86
	Г1.3	40,86	22,93	20,21	5,6	1,2	6,6	0,8	0,6	1,2	4	109,90
	Г1.4	39,00	23,30	21,70	5,6	1,2	6,6	0,8	0,6	1,2	5	115,29
	Г1.5	39,30	24,44	20,25	5,6	1,2	6,6	0,8	0,6	1,2	4	109,68
Г2	Г2.1	45,84	18,43	19,23	5,2	–	7,9	–	0,8	2,6	4	108,90
	Г2.2	43,25	20,45	19,80	5,2	–	7,9	–	0,8	2,6	5	110,48
	Г2.3	43,92	22,88	16,70	5,2	–	7,9	–	0,8	2,6	4	98,51
	Г2.4	41,24	20,93	21,33	5,2	–	7,9	–	0,8	2,6	5	115,96
	Г2.5	45,86	21,13	16,51	5,2	–	7,9	–	0,8	2,6	4	98,29
Г3	Г3.1	48,98	17,02	17,60	6,6	0,5	7,6	–	0,7	1,6	5	102,21
	Г3.2	47,86	16,75	18,99	6,6	0,5	7,6	–	0,7	1,6	4	107,31
	Г3.3	47,02	20,53	16,05	6,6	0,5	7,6	–	0,7	1,6	4	95,65
	Г3.4	45,31	17,41	20,88	6,6	0,5	7,6	–	0,7	1,6	5	114,01
	Г3.5	48,57	14,42	20,61	6,6	0,5	7,6	–	0,7	1,6	5	113,75

Таблица 3.2 – Химические составы материалов для синтеза грунтовых эмалей

Материал	Содержание оксидов, % по массе											п.п.п.	Сумма % по массе
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	MnO ₂	Co ₂ O ₃	NiO	CaO	Fe ₂ O ₃	F-		
Песок кварцевый	99,00	–	0,40	–	–	–	–	–	–	0,02	–	0,60	100
Борная кислота	–	56,32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	43,68	100
Бура	–	49	–	–	22	–	–	–	–	–	–	29,00	100
Полевой шпат	61,23	–	21,36	–	7,84	–	–	–	–	0,02	–	9,57	100
Сода кальцинированная	–	–	–	–	57,3	–	–	–	–	–	–	42,70	100
Оксид марганца	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	0	100
Диоксид титана	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	0	100
Оксид кобальта	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	0	100
Оксид никеля	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	0	100
Плавленый шпат	–	–	–	–	–	–	–	–	71,8	–	48,7	–20,5	100

Таблица 3.3 – Шихтовые составы эмалей для получения грунтовых эмалевых покрытий

Маркировка	Номер состава	Содержание компонентов, мас. %									
		Песок кварцевый	Полевой шпат	Борная кислота	Бура	Сода кальцинированная	Оксид марганца	Оксид титана	СоО	Оксид никеля	Плавленый шпат
Г1	Г1.1	26,46	25,82	17,76	18,37	29,56	0,80	1,20	0,60	1,20	13,55
	Г1.2	23,28	25,87	17,76	25,49	26,15	0,80	1,20	0,60	1,20	13,55
	Г1.3	25,29	25,84	17,76	26,39	21,60	0,80	1,20	0,60	1,20	13,55
	Г1.4	23,39	25,87	17,76	27,14	23,91	0,80	1,20	0,60	1,20	13,55
	Г1.5	23,70	25,87	17,76	29,47	20,49	0,80	1,20	0,60	1,20	13,55
Г2	Г2.1	31,61	23,75	17,76	17,20	23,70	–	–	0,80	2,60	16,22
	Г2.2	28,97	23,80	17,76	21,33	23,11	–	–	0,80	2,60	16,22
	Г2.3	29,65	23,79	17,76	26,29	15,80	–	–	0,80	2,60	16,22
	Г2.4	26,91	23,84	17,76	22,31	25,40	–	–	0,80	2,60	16,22
	Г2.5	31,63	23,75	17,76	22,71	16,84	–	–	0,80	2,60	16,22
Г3	Г3.1	30,38	30,33	17,76	13,78	21,05	–	0,50	0,70	1,60	15,61
	Г3.2	29,23	30,35	17,76	13,51	23,57	–	0,50	0,70	1,60	15,61
	Г3.3	28,37	30,37	17,76	21,18	15,53	–	0,50	0,70	1,60	15,61
	Г3.4	26,64	30,40	17,76	14,86	26,31	–	0,50	0,70	1,60	15,61
	Г3.5	29,94	30,34	17,76	8,82	28,17	–	0,50	0,70	1,60	15,61

Также в процессе разработки было синтезировано две серии покровных эмалей: Б (белая), П (прозрачная) (таблица 3.4) на основании данных ГОСТа 24405–80, так как в действующих ГОСТах требования к химическому составу эмалей отсутствуют. [53] Данные покрытия являются наиболее подходящими как для защиты стальных облицовочных панелей, так и с точки зрения эстетических свойств, так как в процессе исследования будут синтезированы окрашенные эмалевые покрытия мягких пастельных и ярких цветов, для приготовления которых могут использоваться либо белая заглашенная эмаль, либо бесцветная покровная. [2]

Таблица 3.4 – Химические составы эмалевых покрытий

Серия	Эмалевое покрытие	Содержание оксидов, мас. %										
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CoO	CaO	F ^{сверх} 100%
Б	Б1	42,01	12,00	12,49	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	–	3,50
	Б2	42,69	12,83	10,97	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	–	3,50
	Б3	42,89	12,01	11,60	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	–	3,50
	Б4	42,03	12,99	11,48	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	–	3,50
	Б5	43,36	12,09	11,05	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	–	3,50

Серия	Эмалевое покрытие	Содержание оксидов, мас. %										
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CoO	CaO	F сверх 100%
П	П1	47,00	13,26	17,74	11,30	–	–	1,20	5,00	–	4,50	5,00
	П2	48,97	11,08	17,96	11,30	–	–	1,20	5,00	–	4,50	5,00
	П3	52,24	11,86	13,90	11,30	–	–	1,20	5,00	–	4,50	5,00
	П4	50,17	12,95	14,88	11,30	–	–	1,20	5,00	–	4,50	5,00
	П5	48,20	15,68	14,12	11,30	–	–	1,20	5,00	–	4,50	5,00

В данных составах эмалей введены в качестве оксидов-стеклообразователей кремнезем SiO₂, который обеспечивает химическую стойкость эмалевому покрытию, борный ангидрид B₂O₃, уменьшающий длительность варки, снижающий вязкость и поверхностное натяжение при высоких температурах, увеличивающий блеск покрытий, а также повышающий смачивающую способность расплава, оксид фосфора P₂O₅, [99] способствующий выравниванию температурного режима варки эмали, а в титановых эмалях еще и способствует разделению фаз и тем самым – кристаллизации TiO₂ [100–102]. Для повышения химической стойкости и прочности вводились Al₂O₃, MgO и CaO, для получения качественного белого стеклокристаллического эмалевого покрытия в состав белой эмали вводился диоксида титана (TiO₂), а введение оксида кобальта (CoO) в незначительных количествах должно придавать голубоватый оттенок эмалевому покрытию [103, 104]. Для повышения плавкости и снижения вязкости, а также повышения блеска эмали – оксиды щелочных металлов Na₂O и K₂O. С целью увеличения ТКЛР, улучшения блеска и снижения тугоплавкости эмалевого покрытия в состав шихт вводили фтор сверх 100%, который в присутствии B₂O₃ и Al₂O₃ заметнее повышает химическую стойкость покрытия, что объясняется способностью фтора связывать в соединения малостойкие оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, наличие которых способствует предварительному глушению. [105–110]

Для установления количества отдельных видов исходных материалов для получения 100 мас. частей заданного состава эмали с учетом химического состава сырьевых материалов (таблица 3.5) проведен расчет состава сырьевых шихт с учетом данных процентного содержания оксидов, переходящих в эмаль

из исходных материалов. [2]

Таблица 3.5 – Химический состав материалов для синтеза покровных эмалей

Материал	Содержание оксидов, % по массе												п.п.п.	Сумма % по массе
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	CaO	CoO	Fe ₂ O ₃	F		
Кварцевый песок	99,50	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	0,60	100
Борная кислота	-	56,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43,68	100
Полевой шпат	61,23	-	21,36	-	7,84	8,36	0,08	0,25	0,126	-	0,02	-	0,754	100
Диоксид титана	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0	100
Селитра натриевая	-	-	-	-	36,10	-	-	-	-	-	-	-	63,90	100
Сода кальцинированная	-	-	-	-	57,30	-	-	-	-	-	-	-	42,70	100
Селитра калиевая	-	-	-	-	-	46,53	-	-	-	-	-	-	100,0	100
Мел	-	-	-	-	-	-	-	-	56	-	-	-	44,00	100
Жженая магнезия	-	-	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	1,00	100
Триполифосфат натрия	-	-	-	-	42	-	-	57	-	-	-	-	1,00	100
Оксид кобальта	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	0	100
Бура	-	49	-	-	22	-	-	-	-	-	-	-	29,00	100
Кремнефтористый натрий	31,9	-	-	-	33	-	-	-	-	-	-	60,6	25,50	100

Рассчитанные шихтовые составы эмалевых покрытий представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Шихтовые составы эмалевых покрытий

Серия	Номер состава	Наименование сырьевых компонентов и их количество, мас. %												
		Песок	Борная кислота	Полевой шпат	Диоксид титана	Селитра натриевая	Сода кальцинированная	Селитра калиевая	Жженая магнезия	Триполифосфат	Мел	Оксид кобальта	Бура	Кремнефтористый
Б	Б1	29,33	17,76	18,18	18,00	15,69	-	11,09	1,20	6,18	-	0,05	4,08	5,78
	Б2	30,03	17,76	18,16	18,00	11,48	-	11,09	1,20	6,18	-	0,05	4,08	5,78
	Б3	30,23	17,76	18,16	18,00	13,23	-	11,09	1,20	6,18	-	0,05	4,08	5,78
	Б4	29,35	17,76	18,18	18,00	12,89	-	11,09	1,20	6,18	-	0,05	4,08	5,78
	Б5	30,71	17,76	18,15	18,00	11,71	-	11,10	1,20	6,18	-	0,05	4,08	5,78
П	П1	12,25	17,76	52,66	5,00	-	11,63	14,35	-	-	7,92	-	4,08	8,25
	П2	14,26	17,76	52,62	5,00	-	11,64	14,35	-	-	7,92	-	4,08	8,25
	П3	17,60	17,76	52,56	5,00	-	11,65	14,35	-	-	7,92	-	4,08	8,25
	П4	15,49	17,76	52,60	5,00	-	11,64	14,35	-	-	7,92	-	4,08	8,25
	П5	13,47	17,76	52,64	5,00	-	11,64	14,35	-	-	7,92	-	4,08	8,25

Для приготовления шихт компоненты отвешивали на технических весах «Ohaus» PR 224 и смешивали в фарфоровых барабанах на валковой мельнице марки МШЛ 1-с. Варка синтезированных эмалей проводилась в алундовых тиглях в камерной электрической печи марки ТК.4.1600.Э.ДМ.1Ф с дисилицид молибденовыми нагревателями (ООО «Термокерамика») при температуре 1250–1350 °С для грунтовых и 1200–1350 °С для покровных с выдержкой 30 минут. Мокрую грануляцию, сваренных стекломасс, проводили путем выливания в холодную воду. После чего фритты высушивали в сушильном шкафу марки ШС-80-01 СПУ при температуре 80–90°С (рисунок 3.2). [2]

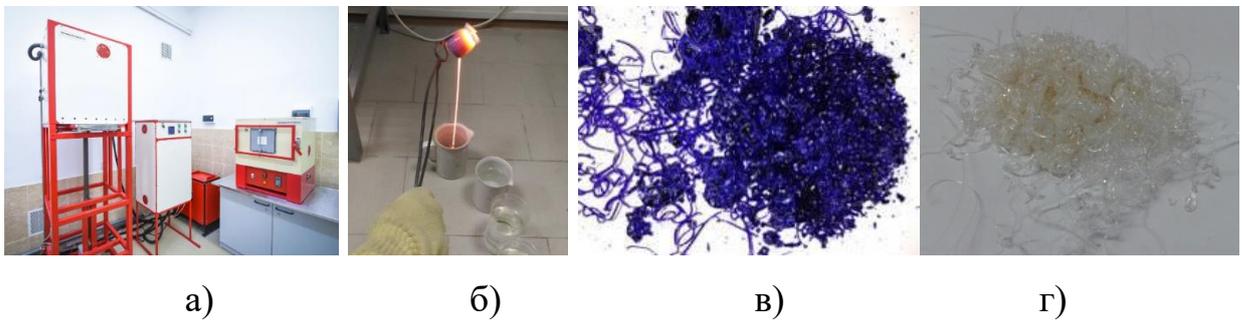


Рисунок 3.2 – Синтез грунтовых эмалей:
а) варка эмали; б) гранулирование эмали;
в) фритта грунтовой эмали; г) фритта покровной эмали

Графики варки грунтовых и покровных стеклофритт представлены на рисунке 3.3

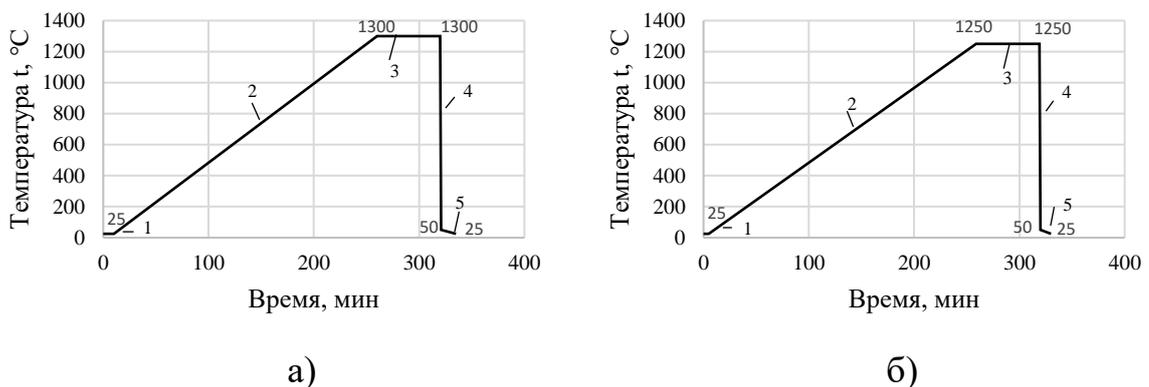


Рисунок 3.3 – График варки стеклофритты: а) грунтовой; б) покровной
(1, 2 – нагрев; 3 – выдержка; 4, 5 – охлаждение)

Анализ качественных характеристик и свойств синтезированных фритт таких как, прочность сцепления со сталью и ТКЛР показал, что оптимальными

составами в разных сериях являются Г1.4, Г2.2, Г3.1, которые характеризуются ТКЛР наиболее близким к стали (115,29; 110,48; $102,21 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), максимальной прочности сцепления – 5 баллов и узким интервалом обжига, поэтому для его расширения в высоко- и низкотемпературную область необходимо их смешение с целью получения комбинированного грунтового покрытия.

Далее для определения оптимального состава комбинированного грунта были приготовлены 18 шликерных суспензий с разным соотношением грунтовых фритт Г1.4, Г2.2 и Г3.1 (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Составы комбинированных грунтовых покрытий

Маркировка	Номер комбинированного состава грунтовых покрытий																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Соотношение грунтовых фритт, мас. %																	
Г1.4	0	0	100	10	20	30	40	80	60	40	20	10	20	30	40	0	50	50
Г2.2	0	100	0	80	60	40	20	10	20	30	40	10	20	30	40	50	50	0
Г3.1	100	0	0	10	20	30	40	10	20	30	40	80	60	40	20	50	0	50

Для получения грунтовых и покровных шликерных суспензий синтезированные фритты измельчались в фарфоровых барабанах с фарфоровыми мелющими телами в соотношении 1:1,5 в течении 5 часов для получения тонины помола в интервале 14–30 ед., причем загрузка фарфоровых барабанов производилась не более чем на 35–40 %, а шликер имел следующий состав – на каждые 100 мас. % измельченной фритты добавляли 40 % воды, 4 % огнеупорной глины Владимирского месторождения, 0,1 % электролитов NaNO_3 , KCl . После окончания измельчения шликерные суспензии проверяли на тонину помола седиментационным методом при помощи сосуда Лисенко.

Перед нанесением эмалевого шликера поверхность стальных образцов из холоднокатанной углеродистой стали марки 08ЮР толщиной 1,0 мм (рисунок 3.4) подвергалась обработке в соответствии с методикой, приведенной в п.2, с целью не только

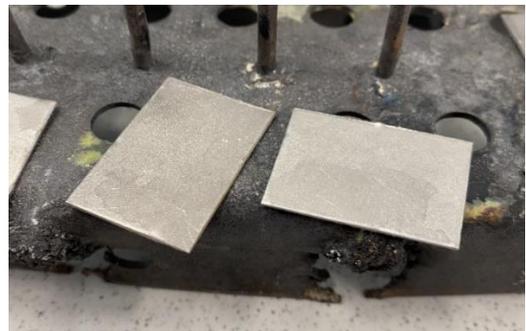


Рисунок 3.4 – Высушенный образец стали марки 08ЮР

удаления поверхностных загрязнений различного характера, но и для интенсификации электрохимических процессов на границе контакта покрытия с поверхностью стали. [19]

Нанесение стеклоэмалевых грунтов осуществляли шликерным методом на поверхность подготовленных плоских стальных образцов так, чтобы грунтовый шликер был равномерно распределен по всей площади образца (рисунок 3.5). Далее изделия подвергались сушке в сушильном шкафу марки ШС-80-01 СПУ при температуре 100 °С в течение 10 минут. [35]



Рисунок 3.5 – Образцы с нанесенными грунтовыми эмалевыми покрытиями

Обжиг грунтового стеклоэмалевого покрытия проводился в предварительно разогретой муфельной печи при температурах 800, 850, 900 °С с выдержкой 3 мин (рисунок 3.6). Результаты определения температурного интервала обжига, ТКЛР, толщины, растекаемости и индекса сцепления данных грунтовых покрытий представлены в таблице 3.8.

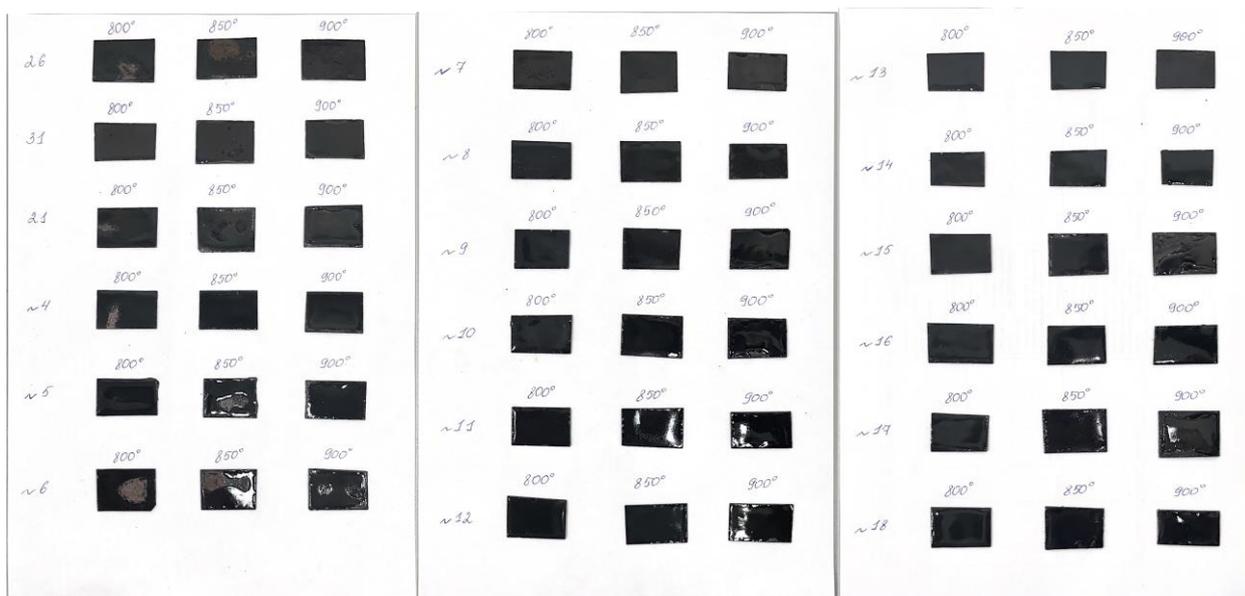


Рисунок 3.6 – Обожженные образцы грунтовых стеклоэмалевых покрытий с различными составами

Таблица 3.8 – Характеристики грунтовых стеклоэмалевых покрытий

Но- мер со- става	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ K^{-1}	Характеристики в зависимости от температуры						Расте- кае- мость, мм
		800 °С		850 °С		900 °С		
		Тол- щина, мм	Оценка сцепле- ния	Тол- щина, мм	Оценка сцепле- ния	Тол- щина, мм	Оценка сцепле- ния	
1	102,21	0,07	4	0,08	5	0,14	2	31,25
2	110,48	0,10	5	0,06	4	0,04	4	55,5
3	115,29	0,12	5	0,08	5	0,14	4	57,0
4	110,13	0,14	5	0,15	5	0,09	4	45,5
5	109,79	0,20	4	0,11	4	0,15	4	43,0
6	109,44	0,09	5	0,12	4	0,09	5	34,25
7	109,10	0,11	5	0,13	4	0,075	5	63,0
8	113,50	0,14	4	0,14	5	0,18	4	76,5
9	111,71	0,16	5	0,15	5	0,13	4	68,0
10	109,92	0,11	5	0,11	5	0,13	4	61,0
11	108,13	0,13	5	0,20	5	0,205	3	50,0
12	104,34	0,16	4	0,11	5	0,10	4	45,0
13	106,48	0,22	3	0,215	5	0,13	4	49,0
14	108,61	0,15	5	0,20	4	0,205	3	50,5
15	110,75	0,09	4	0,10	4	0,11	5	56,0
16	106,34	0,09	5	0,21	5	0,20	5	54,5
17	112,88	0,15	4	0,14	4	0,09	5	65,0
18	108,75	0,21	1	0,21	4	0,16	4	51,0

После проведенных расчетов получаем следующую зависимость ТКЛР от состава смеси эмалей (рисунок 3.7).

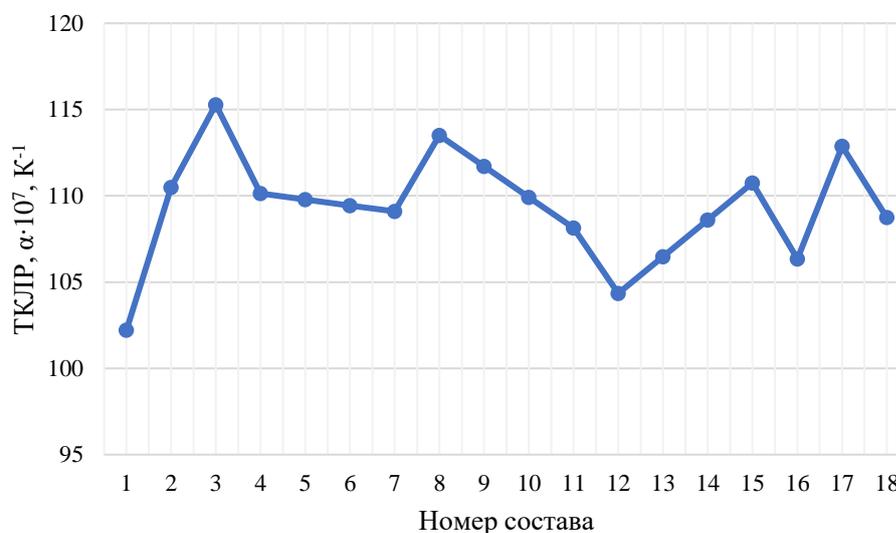


Рисунок 3.7 – График зависимости ТКЛР от соотношения эмалей

Исходя из представленной таблицы наибольшим термическим коэффициентом линейного расширения [111–116] обладают составы № 3 и 8, а наименьшими значениями № 1, 12 и 16. Это, очевидно, следует из того, что в данных составах преобладает содержание эмали Г3.1 с низким ТКЛР.

Большая часть исследованных образцов удовлетворяет заявленным ГОСТ, а также существует эмпирически обоснованная возможность расчёта растекаемости смеси грунтовых эмалей по правилу Аппена, дающая лишь незначительную технологическую погрешность. Наиболее плавким является образец № 8, состоящий на 80 мас.% из Г1.4, что является закономерным результатом, исходя из данных ГОСТ о растекаемости стандартных грунтовых эмалей.

В результате установлено, что оптимальным является грунтовая эмаль комбинированного состава № 10 со следующим соотношением синтезированных грунтовых фритт: Г1.4 – 40 мас.%, Г2.2 – 30 мас.% и Г3.1 – 30 мас.%. Наибольший массовый процент имеет грунтовая фритта Г1.4, так как она является наиболее легкоплавкой из-за меньшего содержания SiO_2 , которое составляет 39,0 мас.%. [117] При таком соотношении фритт был рассчитан химический состав комбинированного грунта, который представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Состав комбинированной грунтовой эмали

Маркировка фритты	Содержание, мас. %									
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	TiO_2	CaF_2	MnO_2	Co_2O_3	NiO	Сумма оксидов, %
Комбинированная грунтовая эмаль (КГЭ-40-30-30)	43,1	20,4	5,9	19,8	0,6	7,4	0,3	0,7	1,8	100,0

Нанесение и обжиг стеклоэмалевого комбинированного грунта осуществляли по методике, описанной ранее. Шликер синтезированных покровных эмалевых покрытий наносился согласно ГОСТ 9045-93 на предварительно подготовленные и загрунтованные стальные образцы методом пульверизации, далее образцы сушились 15 минут при температуре 75–100 °С в сушильном

шкафу марки ШС-80-01 СПУ. Обжиг образцов проводился в муфельной электрической печи при температуре 850 °С с выдержкой 3 минуты.

Разработанные фритты в соответствии с ГОСТ 24788-2001 должны обеспечивать определенные технико-эксплуатационные и эстетико-потребительские свойства такие, как химическая стойкость, твердость, достаточная растекаемость для равномерного формирования покрытия, равномерный цветовой тон, достаточная белизна, яркость и блеск, а также термошок, стойкость к холодной и горячей кислоте и стойкость к истиранию.

Поэтому далее были проведены исследования указанных свойств разработанных эмалевых покрытий на стали. Внешний вид и качество поверхностей проверяли визуально с помощью оптического микроскопа проходящего и отраженного света «ПОЛАР 1» и без него при естественном или искусственном освещении и при освещенности не менее 200 лк.

Белизну, блеск и яркость оценивали на белизномере и блескомере марки ФБ-2. Химическую стойкость покрытий исследовали методом пробы на пятно с помощью 4 %-ного раствора уксусной кислоты (кислотостойкость) и 10 %-ного раствора кальцинированной соды (щелочестойкость). Для контроля толщины эмалевого покрытия использовали портативный магнитный толщиномер «Константа К5».

После обжига эмалевых покрытий производился предварительный визуальный анализ с помощью оптического микроскопа проходящего и отраженного света «ПОЛАР 1» для выявления оптимальных составов эмалей (рисунок 3.8). Установлено, что образцы покрытий составов Б1, Б3 и Б5 характеризуются наличием значительного количества таких дефектов как булавочные уколы и прогары, а покрытия составов Б2 и Б4 – более гладкой поверхностью и меньшим количеством дефектов. [2]

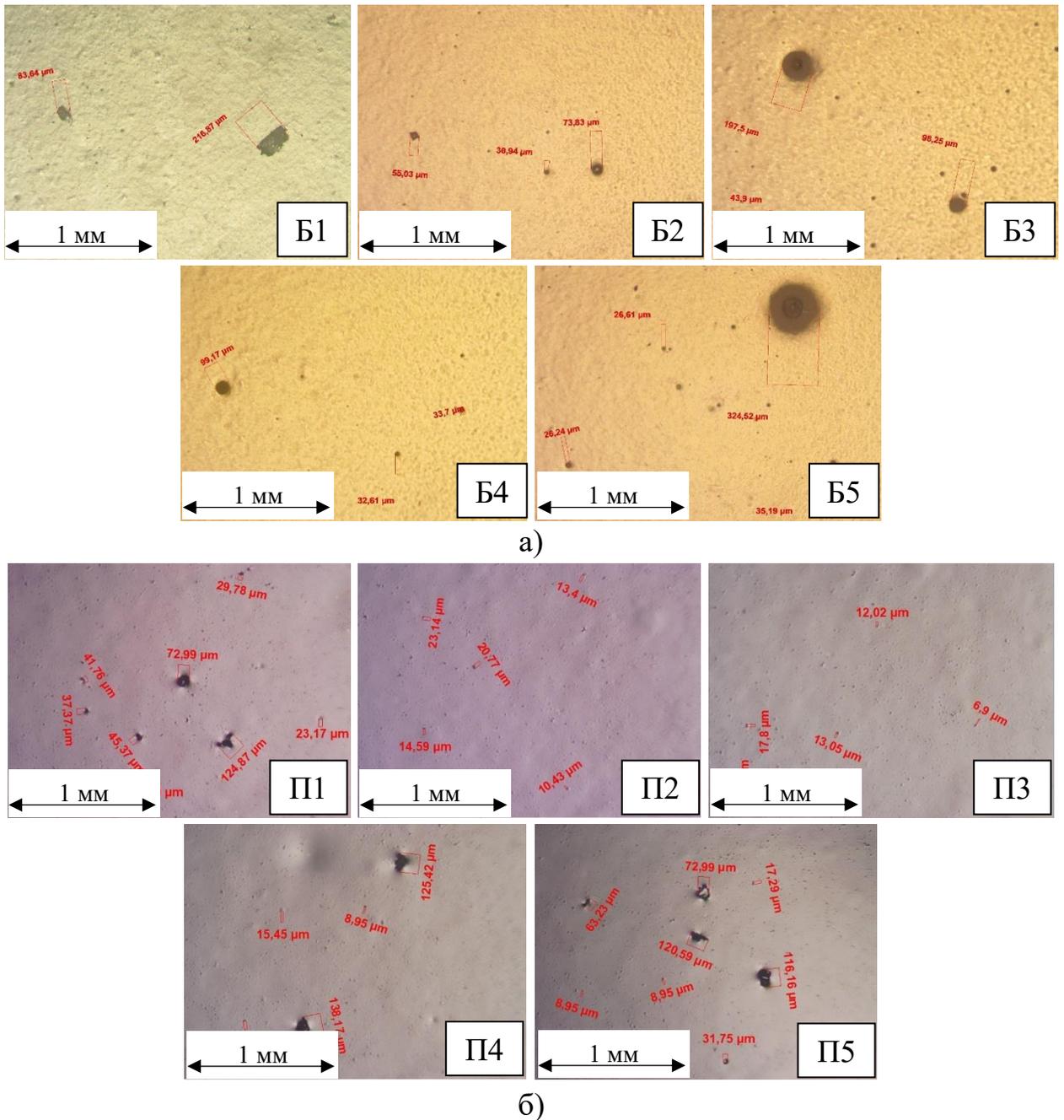


Рисунок 3.8 – Обожжённая покровная эмаль ($\times 500$): а) серия Б; б) серия П

Серия П является прозрачной и поэтому в отраженном свете не обнаруживаются дефекты, так как они того же цвета, что и грунтовое покрытие, при этом покрытия составов П2 и П3 характеризуются гладкой поверхностью с высоким блеском и равномерным черным цветом, который придает покрытию грунтовая эмаль, цвет которой просвечивается сквозь прозрачную покровную эмаль. Покрытия П1 имеет ряд прогаров по всей поверхности, а П4 и П5 неоднородную поверхность с низким показателем блеска.

Исходя из результатов проведенных микроскопических исследований

стальных эмалированных образцов, можно сделать вывод, что на всех образцах серии Б было выявлено два вида дефектов, нарушающие сплошность покрытия и образовавшиеся в процессе обжига эмалевого покрытия [118, 119]:

1 – булавоочный укол, представляющий собой кратер от лопнувшего газового пузырька в процессе обжига покровного эмалевого покрытия на грунтовой эмали без оголения металла диаметром 12,01–33,07 мкм для серии Б и 6,90–29,78 мкм для серии П, наличие которого в процессе эксплуатации является местом проникновения коррозионного реагента (например, влаги и противогололедных реагентов при чистке дорог от гололёда) к поверхности стали и образования гидроксидов железа;

2 – прогар, представляющий собой явление, связанное с местным пере-насыщением расплава эмали гематитом Fe_2O_3 , который выделяется в виде черных кристаллов в местах образовавшихся кратеров лопнувших пузырей, а их размеры находятся в диапазоне 9,84–324,52 мкм для серии Б и 37,37–125,42 мкм для серии П.

Анализ количества дефектов типа кратер («булавоочный укол») и прогар на единице площади эмалированного образца и средний размер дефектов представлен в таблице 3.9, зависимость влияния количества и соотношения основных оксидов на склонность к дефектообразованию представлена на рисунке 3.10.

Таблица 3.10 – Количество дефектов на исследуемых образцах

Наименования образца	Среднее количество дефектов, штук на 1 см^2	Средние размеры дефектов, мкм
Б1	95	12,00–324,52
Б2	16	9,84–165,96
Б3	87	10,00–300,12
Б4	14	11,56 – 196,32
Б5	71	25,32–196,36
П1	146	9,56–110,85
П2	124	6,9–20,21
П3	134	9,9–23,14
П4	160	8,95–125,42
П5	223	5,26–7,35

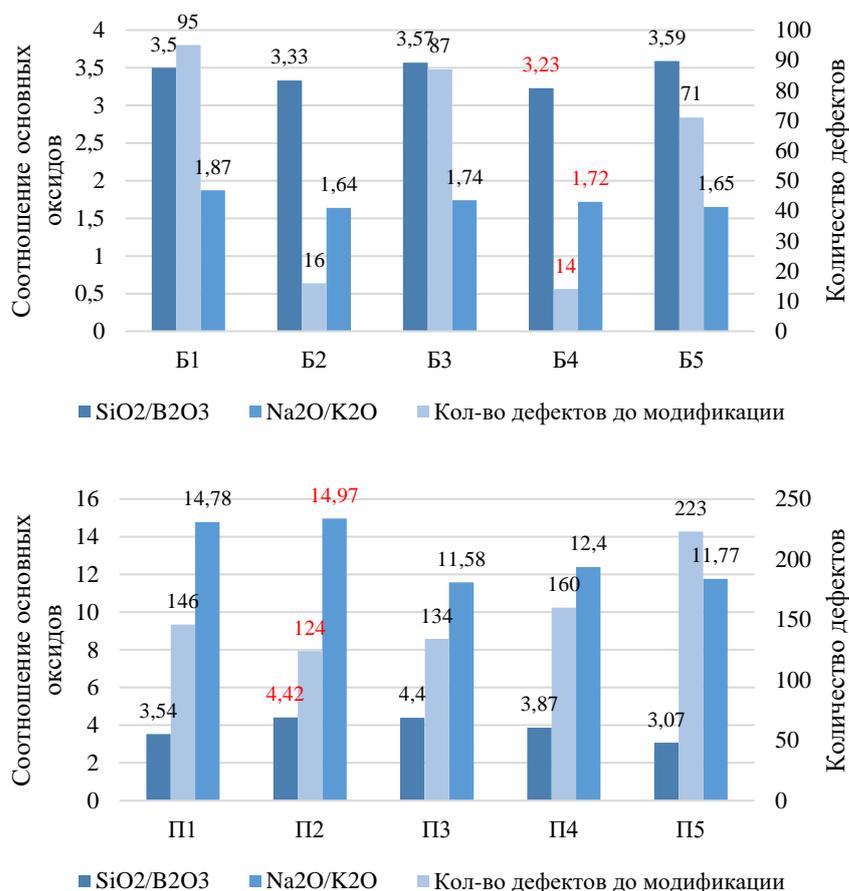


Рисунок 3.9 – Зависимость влияния количества и соотношения основных оксидов на склонность к дефектообразованию

В ходе исследования было установлено, что среднее количество дефектов на поверхности образца площадью 1 см^2 (площадь поверхности, находящаяся в видимой области микроскопа при минимальном увеличении 500 раз) составляет в серии Б на образцах Б3, Б5 с видимыми дефектами 34 штук, Б1 – 39 штук, на образцах Б2 и Б4 без видимых дефектов – всего 3 штуки, а в серии П на образце П5 – 49 дефектов, П2 и П3 – 30 дефектов, П1 и П4 – 35 дефектов, что значительно превышает допустимое значение для такого рода изделий. Так, например по ГОСТ 24788–2018, не допускаются нарушения сплошности покровной эмали, т.е. обнажение грунтовой эмали, кратеры от незаплавленных газовых пузырей, прогары. [27]

Таким образом, анализ количества дефектов позволил выявить оптимальные эмалевые покрытия для дальнейших исследований – Б2, Б4, П2 и П3, характеризующиеся наибольшими показателями блеска, гладкостью, сплошностью, а также наименьшим количеством дефектов. Показатели физико-

химических и эстетико-потребительских свойств данных синтезированных оптимальных эмалевых покрытий приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Физико-химические и эстетико-потребительские свойства эмалевых покрытий

Наименование свойства	Значения	Значения			
		Б2	Б4	П2	П3
ТКЛР	$(90-115) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	94,38	96,28	102,73	87,70
Растекаемость	30–60 мм	49	47	48	48
Химическая стойкость к 10 %-ой кальцинированной соде	Не ниже класса А	А	А	А	А
Химическая стойкость к 4 %-ой уксусной кислоте	Не ниже класса А	А	А	А	А
Стойкость к холодной кислоте	Не ниже класса А	А	А	А	А
Стойкость к горячей кислоте	Не выше 10 г/м^2	2	3	3	6
Цветовой оттенок	В соответствии с образцом, согласованным в установленном порядке	белый	белый	–	–
Коэффициент диффузного отражения по МС-20 (белизна)	Не менее 75 %	84,08	90,70	–	–
Толщина покрытия	Не менее 0,2 мм	0,25–0,30	0,25–0,30	0,25–0,30	0,25–0,30
Ударная прочность	Не менее 0,39 (0,04) Дж (кгс·м)	0,39	0,39	0,39	0,39
Твердость покрытия	Не менее 5 ед. по шкале Мооса	6	6	6	6
Термическая стойкость после двух циклов испытания (20 °С— 100 °С—20 °С—232 °С—20 °С)	Не должно иметь трещин и отколов	нет	нет	нет	нет
Водостойкость после кипячения в воде в течение 48 ч	Не более $0,50 \text{ г/м}^2\text{сут}$	0,50	0,50	0,49	0,49
Водостойкость после воздействия водяного пара в течение 48 ч	Не более $1,30 \text{ г/м}^2\text{сут}$	1,30	1,30	1,28	1,28
Атмосферная стойкость	Стойкое	Стойкое	Стойкое	Стойкое	Стойкое

Согласно полученным данным покрытие Б4 характеризуется достаточно высоким показателем белизны (90,70 %) относительно состава Б2.

Состав П3 относительно П2 характеризуется наименьшим значением ТКЛР $87,70 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, что объясняется значительным количеством в его составе диоксида кремния, который способствует повышению степени связанности стеклообразного каркаса благодаря увеличению прочности межмолекулярных связей. Однако эмалевое покрытие соответствует всем требованиям ГОСТ 24788–2001.

Таким образом, анализ синтезированных покрытий позволил выявить оптимальные составы Б4, П2, которые легли в основу для дальнейших исследований, а фритты данных эмалей способны обеспечить получение качественных эмалевых покрытий. [2, 120]

Для определения температурно-временных параметров обжига далее были определены расчетные значения вязкости (рисунок 3.10) и поверхностного натяжения (рисунок 3.11), так как данные свойства являются основополагающими при формировании эмалевого покрытия в процессе обжига.

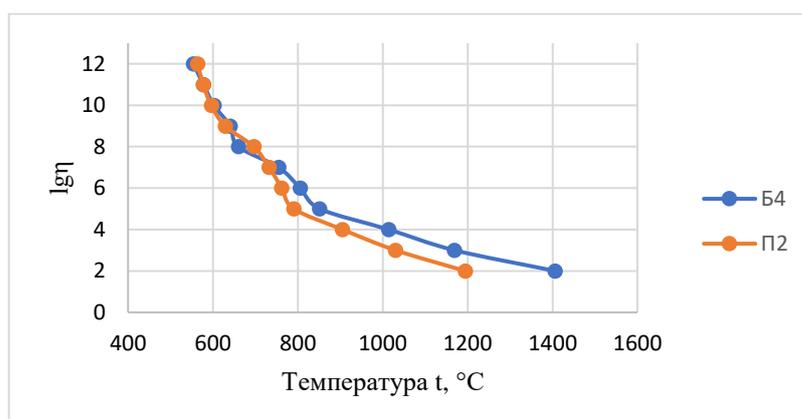


Рисунок 3.10 – График зависимости вязкости расплава эмали от температуры

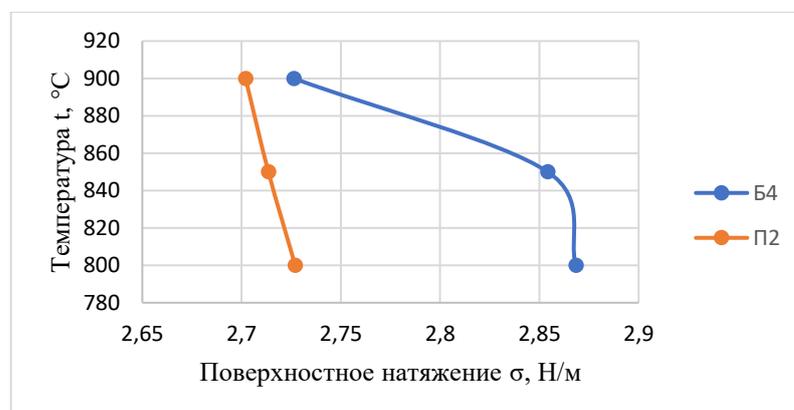


Рисунок 3.11 – График зависимости поверхностного натяжения расплава эмали от температуры

Анализ полученных зависимостей показал, что вязкость ниже значения $10^{6,65}$ Па·с, соответствующая температуре начала размягчения по Литтлону T_p (удлинение нити при нагревании собственной массы) составляет для белой эмали Б4 – 800 °С, а для прозрачной П2 – 780 °С, поэтому температурный

диапазон их обжига может начинаться с данных температур.

Анализ изучения поверхностного натяжения расплавов эмалевых покрытий показал, что для состава Б4 σ в диапазоне 800–900 °С резко понижается при температуре 850 °С (2,85–2,72 Н/м), в то время как σ для состава П2 изменяется незначительно (2,72–2,70 Н/м).

Однако, так как облицовочные панели с эмалевым покрытием будут эксплуатироваться в условиях агрессивной внешней атмосферы, то наличие даже микроскопических дефектов в виде булавочных уколов и кратеров от незаплавленных газовых пузырей могут привести к коррозии и разрушению покрытия, поэтому для формирования бездефектного покрытия, которое требует пониженные значения поверхностного натяжения расплава, обеспечивающее быстрое заплывание кратеров, необходимо модифицировать составы Б4 и П2 посредством изменения поверхностной активности силикатных расплавов с помощью введения малых добавок поверхностно активных веществ. [121, 122]

3.2 Теоретические основы синтеза эмалевых фритт

Области значений свойств эмалевых покрытий, таких как ТКЛР, вязкость и поверхностное натяжение, определяются физико-химическими процессами, которые происходят при варке фритты. Эти процессы обеспечивают формирование структуры эмали, состоящей из боросиликатного стекла, каркас которого имеет различную степень связанности в зависимости от содержания основных оксидов. Так как разработанные покрытия синтезированы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, то необходимо изучить процессы, протекающие при термообработке в ходе варки фритты отдельных компонентов и их смесей [48, 123–130], которые представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Процессы, протекающие при варке стеклофритт

Температура, °С	Стадии силикато- (борато-) образования
20–120	Удаление гигроскопической влаги
120–200	Удаление конституционной воды и образование $2\text{H}_3\text{BO}_3 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} 2\text{HBO}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{B}_2\text{O}_3$

Температура, °С	Стадии силикато- (борато-) образования
200–500	Протекание реакций между бор- и натрийсодержащим сырьем с образованием боратов, удаление воды $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-10\text{H}_2\text{O}} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, образование легкоплавкой эвтектики $\text{NaF}-\text{NaNO}_3$ (304 °С), плавление NaNO_3 , KNO_3 , B_2O_3 .
500–600	Завершение реакций боратобразования, спекание (стеклообразная фаза состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$, части непрореагировавшей соды и зерен кварца).
600–900	Интенсивное участие в твердофазовых реакциях $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$, плавление силикатов натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, образование легкоплавких эвтектик $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (600 °С), $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (680 °С), Na_2CO_3 (685 °С), $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ (690 °С), $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ (720 °С), $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (740 °С), $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (755 °С), $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (800 °С), образование жидкой фазы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$.
900–1100	Растворение силикатов натрия и зерен кварца в расплаве
1100–1250	Стеклообразование и гомогенизация

Результатом всех процессов в ходе термообработки является образование гомогенного расплава стекломассы, в дальнейшем из которого формируются гранулы стекла (фритта), структура и свойства которого определяется полнотой протекания физико-химических процессов, степенью связанности и структурной ролью главных стеклообразующих оксидов SiO_2 и B_2O_3 .

Основополагающий стеклообразующий диоксид кремния находится в структуре стекла в форме тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, которые могут обладать разными свойствами, что зависит от количества оксидов модификаторов Me_2O и MeO . В этом случае может образовываться либо двусвязный (мостиковый) кислород, либо односвязный (немостиковый), которые отличаются свойствами и влияют на прочность связей стеклообразного каркаса. Количественно этот параметр можно оценить по степени связности кремнекислородного каркаса, мерой которой служит коэффициент f_{Si} , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода Si/O , или обратная величина – кислородное число $R = \text{O}/\text{Si}$. Коэффициент f_{Si} вычисляется по формуле:

$$f_{\text{Si}} = n_{\text{SiO}_2} / (n_{\text{Me}_2\text{O}} + n_{\text{MeO}} + 3n_{\text{Me}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{MeO}_2} + 5n_{\text{Me}_2\text{O}_5} + 3n_{\text{MeO}_3}),$$

где n_i – число молей соответствующего оксида.

Кварцевое стекло, не содержащее оксидов модификаторов, полностью

состоит из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, у которых каждый кислород является общим с двумя соседними тетраэдрами. При добавлении в такое стекло даже малых количеств оксидов одно- и двухвалентных металлов одна вершина у тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ образует немостиковый кислород, так как рядом с ним ионами кислорода оказываются ионы $\text{Me}^{2+,1+}$, которые обладают более слабым полем, чем катион Si^{4+} . Количество таких немостиковых кислородов в структуре тетраэдров увеличивается по мере возрастания содержания в стекле суммы оксидов Me_2O и MeO . Кремнекислородный стеклообразный каркас стекла состава $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}) \cdot 2\text{SiO}_2$, содержащий примерно 67 % SiO_2 , полностью состоит из тетраэдров с одной вершиной немостикового кислорода, что отражается на свойствах стекла. По данным рентгенофазового анализа расстояние $\text{Si}-\text{O}$ в структурном элементе $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ меньше, чем в $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и составляют в кристаллическом метасиликате натрия: в структурном элементе $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ – 1,67 и 1,68 Å, а в $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ – 1,57 Å. Такой эффект изменения расстояний между ионами известен и называется «контрполяризация», или «вторичная поляризация». Таким образом, добавление в кварцевое стекло оксидов одно- и двухвалентных металлов приводит к небольшому искажению тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, в результате чего структурная сетка уплотняется. Это приводит к тому, что под влиянием температуры способность тетраэдров к колебательным движениям резко возрастает из-за «ослабления» одной вершины. Это явление влияет на величину парциального ТКЛР SiO_2 , который в многокомпонентном стекле значительно больше ТКЛР чистого стеклообразного кремнезема $((5-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$.

Изменение степени связности кремнекислородного каркаса влияет, прежде всего, на вязкостные характеристики расплава стекол и на другие, зависящие от вязкости, физико-химические и технологические свойства. В двухкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ вязкость уменьшается на восемь порядков с уменьшением f_{Si} от 0,5 до 0,4. Вязкость чистого кремнезема при 1400 °C составляет $10^{10,6}$ пз, а бисиликата $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – $2,8 \cdot 10^2$ пз, что является следствием разрыва мостиковых связей в элементе $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Аналогичный механизм имеет действие воды и фторидов, только в этом случае образуется

водородная связь, а введение фторидов приводит к разрыву мостиковых кремнекислородных связей. [53, 123]

В обычных силикатных промышленных стеклах количество SiO_2 в составах составляет более 50 мол.%, а, значит в этом случае образуются протяженные структуры, т.е. они укладываются в норму: $f_{\text{Si}} > 0,333$, т.е. $R > 2$. Однако составы эмалей, как правило, содержат SiO_2 менее 50 мол.% и поэтому для увеличения структурной связанности стеклообразного каркаса необходимо введение дополнительного стеклообразующего оксида.

Вторым стеклообразующим оксидом, который необходимо учитывать при расчете степени связанности стеклообразного каркаса в данных эмалях является B_2O_3 , который обладает особым свойством флюса в стеклах, способностью снижать склонность к образованию кристаллов и улучшать химические, электрические и термические характеристики, а также борный ангидрит понижает температуру плавления и вязкость, уменьшает ТКЛР, поверхностное натяжение и склонность к кристаллизации, повышает термостойкость, химическую стойкость и улучшает механические характеристики. [53]

В зависимости от условий, таких как состав и температура, бор в стекле может изменять свою координацию, что влияет на его структурную роль и свойства стекла (известная как борная аномалия). Например, стекло с бором в тройной координации нестабильно химически и имеет повышенное поверхностное натяжение. Главной причиной изменения координации бора является концентрация оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в стекле. Если отношение $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}) / \text{B}_2\text{O}_3 > 1/3$, то бор переходит из тройной в четверную координацию. Это происходит потому, что для образования тетраэдров BO_4 на каждый ион B^{3+} требуется два иона кислорода, а в B_2O_3 их только полтора. Недостаток кислорода компенсируется за счет кислорода из оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В синтезированных эмалях в стеклообразовании помимо кремния и бора участвует также алюминий, которые вместе способны образовывать единый алюмоборокремнекислородный каркас при условии достаточного количества

оксидов одно- и двухвалентных металлов, которые в данном случае являются донорами кислорода. При недостатке оксидов щелочных и щелочноземельных металлов первым алюминий переходит в четверную координацию, а вторым бор, так как четверная координация алюминия по структуре более предпочтительна, чем четверная координация бора. Такое явление получило название алюмоборная аномалия, суть которой в предпочтительности перехода алюминия в четверную координацию. В алюмоборосиликатных стеклах при довольно значительном отношении Me_2O/B_2O_3 количества кислорода в структуре достаточно для того, чтобы вводимый в систему алюминий переходил из шестерной в четверную координацию и встраивался в структуру стекла, что положительно влияет на его свойства. При увеличении количества алюминия свободный кислород может быть израсходован полностью и дальнейшее образование тетраэдров $[AlO_4]$ возможно только за счет кислорода тетраэдров бора, отдавая который он переходит в тройную координацию BO_3 , что приводит к изменению свойств стекла.

В случае если соотношение Me_2O/B_2O_3 имеет низкое значение, то переход тетраэдров BO_4 в тройную координацию начинается сразу при введении в стекло алюминия. Ионы бора из структуры связанного стеклообразного каркаса вытесняются, что резко сказывается на изменении таких свойств стекла как, плотность, твердость, показатель преломления, ТКЛР, химическая стойкость.

При недостатке одно- и двухвалентных ионов оксид алюминия не может полностью встроиться в стеклообразный каркас и тогда в структуре будут присутствовать и шести- и четырехкоординированный алюминий, что также отразится на свойствах стекла. [53, 131]

При совместно находящихся в стекле Al_2O_3 и B_2O_3 , их состояние определяется по уравнению $\psi_B = (MeO + Me_2O - Al_2O_3) / B_2O_3$,
 где $MeO = BaO + 0,7 \cdot (CaO + SrO + CdO + PbO) + 0,3 \cdot (MgO + ZnO)$;
 $Me_2O = Na_2O + K_2O + 0,3 \cdot Li_2O$:

ψ_B	Структурное состояние			
$\psi > 1$	AlO ₄ ,	BO ₄ ,	–	–
$1 > \psi > 1/3$	AlO ₄ ,	BO ₄ ,	BO ₃	–
$1/3 > \psi > 0$	AlO ₄ ,	–	BO ₃	–
$\psi < 0$	AlO ₄ ,	–	–	AlO ₆

Такие виды аномалий структуры стекла, как борная и алюмоборная отражаются в основном только на структурно чувствительных свойствах таких как, плотность, твердость, модуль упругости, показатель преломления, а также отчасти диэлектрической проницаемости и ТКЛР.

Поэтому далее для оценки прочности алюмоборокремнекислородного каркаса синтезированных эмалевых покрытий были произведены расчеты (таблица 3.12) [126, 128] таких показателей как:

а) степень связанности $f_{Si,B,Al} = (n_{SiO_2} + 2n_{B_2O_3} + 2n_{Al_2O_3}) / (n_{Na_2O} + n_{K_2O} + n_{MgO} + 3 \cdot (n_{Al_2O_3} + n_{B_2O_3}) + 2n_{TiO_2} + 5n_{P_2O_5})$,

б) показатель $\psi_B = (Na_2O + K_2O + 0,3 \cdot MgO - Al_2O_3) / B_2O_3$,

в) ТКЛР, как главное свойство предопределяющее прочность композиции

стекло-эмаль $\alpha = \sum \bar{\alpha}_j m_j / 100$.

Таблица 3.13 – Показатели эмалевых покрытий

Серия	Эмалевое покрытие	Показатель ψ_B	Степень связанности $f_{Si,B,Al}$	ТКЛР $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$
Б	Б1	1,40	0,38	100,41
	Б2	1,18	0,38	94,38
	Б3	1,32	0,39	97,01
	Б4	1,21	0,39	96,28
	Б5	1,26	0,40	94,89
П	П1	1,28	0,46	101,36
	П2	1,56	0,46	102,73
	П3	1,07	0,47	87,70
	П4	1,06	0,47	90,98
	П5	0,82	0,48	87,43

Анализ полученных данных позволил установить, что значения показателя $\psi_B = 1,18–1,40$ для белых эмалей и $1,06–1,56$ – прозрачных структурное состояние Al и B в составах Б1–Б5 и П1–П4 находится в четверной координации AlO₄ и BO₄, что обеспечивает образование единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности $0,38–0,40$ для белых эмалей и $1,06–1,56$ – прозрачных. Это обеспечивает формирование непрерывного

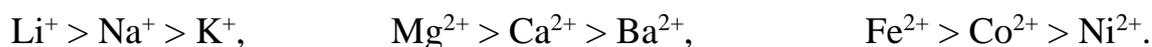
в двух измерениях стеклообразного алюмоборокремнекислородного каркаса, состоящего из таких структурных единиц как, тетраэдры $[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$, в которых два атома кислорода являются немостиковыми, а два – мостиковыми. Отрицательный заряд анионных группировок в этом случае частично компенсируется ионами Na^+ и K^+ локализованные в этих тетраэдрах. В результате образуются стабильные группы атомов $[(\text{SiO}_4)\text{Na}^+]^{3-}$, $[(\text{BO}_4)\text{Na}^+]^{4-}$, $[(\text{AlO}_4)\text{Na}^+]^{4-}$. Формирование такой структуры предопределяет теплофизические свойства эмалевых покрытий, а именно ТКЛР в диапазоне $(95-100) \cdot 10^{-7}$, K^{-1} для белых и $(87-102) \cdot 10^{-7}$, K^{-1} для прозрачных эмалевых покрытий. Это обеспечивает образование низких по своим значениям напряжений сжатия в ходе охлаждения после обжига системы эмаль–металл, что способствует повышению прочности эмалевых покрытий, так как предел прочности на сжатие у стекол и эмалей на их основе в 10–15 раз выше, чем на растяжение. [53, 132]

Таким образом, выявлены закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые позволяют синтезировать стекла для эмалевых покрытий, характеризующиеся достаточными значениями структурных показателей ψ_{B} , $f_{\text{Si,B,Al}}$, что способствует обеспечению формирования единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности, что предопределяет технологические и технико-эксплуатационные свойства.

3.3 Модификация разработанных составов эмалевых покрытий

Поверхностное натяжение γ является показателем межмолекулярных сил, действующих на частицы поверхностного слоя расплава или твердого тела, направленных на уменьшение площади их поверхности. Величина поверхностного натяжения играет решающую роль в процессе эмалирования, особенно с точки зрения смачивания расплавов эмалей и их способности тонко и равномерно распределяться по твердой поверхности металлов, а также при удалении пузырьков из расплава в ходе варке эмалей, заплавлении кратеров лопнувших пузырей при формировании эмалевых покрытий.

Поверхностное натяжение эмалей сравнительно велико и в зависимости от состава при температурах их обжига находится в пределах 0,180–0,350 Н/м, что сравнимо с поверхностным натяжением расплавов металлов (Pb, Bi, Sb). Чем слабее связь, тем выше поляризуемость катионов и тем больше стремление частиц снизить энергетический уровень путем их определенной перегруппировки на поверхности и тем самым ниже поверхностное напряжение. В отношении влияния на поверхностное напряжение получается следующая тенденция (в направлении снижения γ):



Анализ влияния различных компонентов, входящих в состав стеклоэмали по влиянию на поверхностное натяжение расплава классифицируются на поверхностно-неактивные (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CaO , Li_2O , Na_2O); промежуточного действия (P_2O_5 , PbO) и поверхностно-активные (K_2O , V_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , SO_3 и др.).

К первой группе относятся оксиды, отличающиеся сравнительно высокой энергией координационной связи $\text{Me}-\text{O}$ в полиэдрах $[\text{MeO}_n]$.

К промежуточной группе относятся оксиды двойкой природы. Во-первых, это компоненты с наиболее низкой энергией связи $\text{Me}-\text{O}$: Rb_2O , Cs_2O , Tl_2O , PbO и др. Во-вторых, это компоненты, образующие в силикатном расплаве комплексные анионы малой прочности: $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$, $[\text{SbO}_4]^{3-}$, $[\text{BiO}_4]^{3-}$, $[\text{VO}_3]^{3-}$ и др. Могут образоваться также и молекулы As_4O_6 , Sb_4O_6 , V_4O_6 , Bi_4O_6 и др. В обоих случаях энергия взаимодействия между структурными элементами расплава будет иметь среднее значение по сравнению с таковой компонентов первой и третьей групп. Связи $\text{Me}-\text{O}$ хотя и слабы, но имеют химический характер и поэтому более интенсивны, чем связи между дискретными анионами третьей группы.

К третьей группе принадлежат оксиды, образующие разобщенные дискретные комплексные анионы $[\text{MeO}_n]^{x-}$, внутри которых связи наиболее сильны. Такие анионы, например, как $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{VO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, сами по себе являются прочными структурными элементами, но

взаимодействие их друг с другом незначительно. [50, 53, 132–137] Поэтому образованные ими адсорбционные слои придают расплавам низкие значения поверхностного натяжения даже при введении этих компонентов в небольших количествах. Ионы F^- и OH^- тоже снижают поверхностное натяжение.

Величину поверхностного натяжения эмалей с разной степенью точности можно определить расчетным путем. Для этого в первом приближении можно использовать обычную аддитивную формулу:

$$\sigma_3 = P_1\sigma_1 + P_2\sigma_2 + \dots + P_i\sigma_i,$$

где σ_3 – поверхностное натяжение эмали при температуре 1300 °С, Н/м; P_1, P_2, \dots, P_i – содержание отдельных компонентов в эмали, мас.%; $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i$ – аддитивные коэффициенты поверхностного натяжения, таблица 3.14.

Таблица 3.14 – Коэффициенты для расчета поверхностного натяжения σ стёкол и эмалей

Оксиды	σ_i , Н/м	Оксиды	σ_i , Н/м
Na ₂ O	0,295	SiO ₂	0,290
K ₂ O	0,001	TiO ₂	0,250
MgO	0,520	CoO	0,490
CaO	0,048	NiO	0,400
B ₂ O ₃	0,008	CaF ₂	0,420
Al ₂ O ₃	0,580	MnO	0,390

Однако расчет поверхностного натяжения возможно осуществить только в том случае, если в расплаве отсутствуют поверхностно-активные компоненты: WO₃, MoO₃, Cr₂O₃, V₂O₃, Ag₂O₃ и SO₂, резко изменяющих поверхностное натяжение и вызывающих серьёзные затруднения при расчетах.

Поэтому модификация эмалевых покрытий проводилась двумя способами:

1. Частичная замена ионов щелочных металлов с натрия на калий в составе эмалевых фритт, так как коэффициент поверхностного натяжения у оксида натрия 0,295 Н/м, а у оксида калия 0,001 Н/м.

2. Введение поверхностно-активных комплексных анионов $[WO_4]^{2-}$, $[MoO_4]^{2-}$, $[VO_3]^-$, $[AsO_3]^{3-}$ сверх 100 % в количестве 0,05–0,20 % на помол в

шликерные суспензии соответственно водорастворимыми соединениями: гексахлорид вольфрама, аммоний молибдевокислый, метаванадат аммония, сульфат мышьяка.

Для модификации грунтового и покровных эмалей, а именно для качественного формирования покрытия на стальных изделиях, было осуществлено введение оксида калия от суммы R_2O в следующих количествах: взамен оксидов щелочных металлов в составах грунтовой эмали Г1.4 в количестве 10 % (2,1 мас.%), 20 % (4,2 мас.%), 30 % (6,3 мас.%), 40 % (8,4 мас.%), 50 % (10,5 мас.%), покровных Б4 – 50 % (9,1 мас.%), 60 % (10,9 мас.%), 70 % (12,7 мас.%) и П2 – 10 % (1,9 мас.%), 20 % (3,8 мас.%), 30 % (5,7 мас.%), 40 % (7,7 мас.%), 50 % (9,6 мас.%).

На основе модифицированных фритт получены эмалевые покрытия, поверхность которых проанализирована на наличие дефектов (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Влияние количества иона щелочного металла в модифицируемых эмалевых покрытиях на дефектообразование

Номер состава	Количество вводимой добавки K_2O , %	Среднее количество дефектов, штук на 1 см^2	Средние размеры дефектов, мкм
Г1.4	10	50	8,90–9,56
	20	39	7,56–11,12
	30	2	0,96–3,35
	40	16	2,65–5,80
	50	12	7,53–8,89
Б4	50	19	7,96–11,30
	60	7	5,05–9,18
	70	29	5,64–19,03
П2	10	85	6,35–12,4
	20	50	10,56–15,91
	30	31	8,36–14,56
	40	16	2,02–3,93
	50	39	6,35–18,60

Исходя из полученных данных оптимальными составами являются Г1.4-30, Б4-60 и П2-40, характеризующиеся минимальным количеством дефектов. Далее покровные составы Б4-60 и П2-40 подвергались модификации посредством введения поверхностно-активных комплексных анионов

$[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{VO}_3]^-$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$ сверх 100 % в количестве 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 % на помол в шликерные суспензии.

После синтеза эмалевых покрытий произведен визуальный анализ с помощью оптического микроскопа проходящего и отраженного света «ПОЛАР1» количества дефектов типа кратер («булавочный укол») и прогар на единице площади эмалированного образца (рисунок 3.12). Анализ дефектности структуры полученных эмалевых покрытий показал, что наибольшей поверхностной активностью обладает ион молибдена, так как его количество 0,1 % обеспечивает полное заплывание всех образовавшихся кратеров после лопнувших пузырей и соответственно отсутствие дефектов сплошности (рисунок 3.10). Остальные поверхностно-активные комплексных анионов $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{VO}_3]^-$, $[\text{AsO}_3]^{3-}$ обладают, по-видимому, более низкими значениями поверхностной энергии и в таких количествах (0,05–0,20 %) практически не влияют на поверхностное натяжение силикатных расплавов.

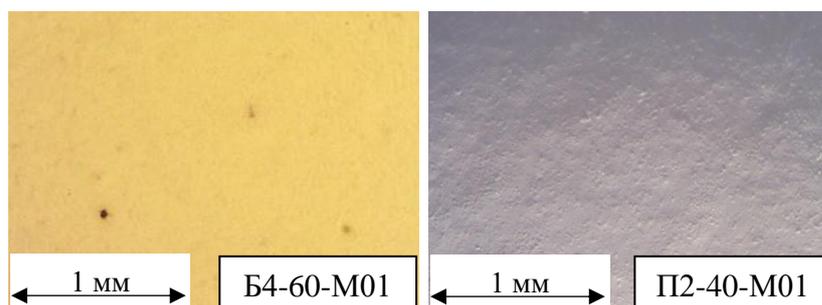


Рисунок 3.12 – Модифицированные стеклоэмалевые покрытия ($\times 500$)

Анализ результатов исследования показал, что основная площадь поверхности образцов представляет собой равномерное остеклованное эмалевое покрытие без видимых дефектов даже при увеличении в 500 раз, однако на отдельных участках выявлены все же дефекты такие как включения, образовавшиеся из-за попадания мусора на поверхность эмали при обжиге её на металле. Физико-химические и эстетико-потребительские оптимальных модифицированных эмалевых покрытий представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Физико-химические и эстетико-потребительские эмалевых покрытий

Наименование свойства	Значения в соответствии с требованиями ГОСТ	Эмалевое белое покрытие 2С/2F (ЭСП-117)	Эмалевое прозрачное покрытие 2С/2F (ЭСП-210)	Показатели свойств	
				Б4-60-М01	П2-40-М01
ТКЛР, ГОСТ Р 52569–2018	$(90-115) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	90–115	90–105	93,96	100,71
Растекаемость, ГОСТ Р 52569–2018	30–60 мм	41	35–45	48	50
Химическая стойкость к 4 %-ой уксусной кислоте, ГОСТ Р 52569–2018	Не ниже класса А	А	А	А	А
Стойкость к холодной кислоте, ГОСТ 29021-91	Не ниже класса А	А	А	А	А
Стойкость к горячей кислоте, ГОСТ 29020-91	Не выше 10 г/м ²	2	2	1,8	1,9
Цветовой оттенок, ГОСТ Р 52569–2018	В соответствии с образцом, согласованным в установленном порядке	кремовый	–	белый	–
Коэффициент диффузного отражения по МС-20 (белизна), ГОСТ Р 52569–2006	Не менее 75 %	83,05	–	90,81	–
Толщина покрытия, ГОСТ 24788–2018	Не менее 0,2 мм	0,20–0,25	0,20–0,25	0,20–0,25	0,20–0,25
Ударная прочность, ГОСТ 24788–2018	Не менее 0,39 (0,04) Дж (кгс·м)	0,39	0,39	0,39	0,39
Твердость покрытия, ГОСТ Р 52569-2018	Не менее 5 ед.	6	6	6	6
Термическая стойкость после двух циклов испытания (20 °С–100 °С–20 °С–232 °С–20 °С), ГОСТ 24788–2018	Не должно иметь трещин и отколов	Не имеет	Не имеет	Не имеет	Не имеет
Водостойкость после кипячения в воде в течение 48 ч	Не более 0,50 г/м ² сут	0,50	0,50	0,48	0,47
Водостойкость после воздействия водяного пара в течение 48 ч, ГОСТ 24788–2018	Не более 1,30 г/м ² сут	1,28	1,27	1,21	1,20
Атмосферная стойкость, ГОСТ 9.401-2018	Стойкое	Не стойкое	Не стойкое	Стойкое	Стойкое

Таким образом, модификация составов частичной заменой R₂O оксидом калия в количестве 30 % в грунтовом покрытии Г1.4, покровных Б4 и П2 – 60 и 40 % соответственно, а также введением поверхностно-активного иона молибдена в количестве 0,1 % позволяет получать качественные эмалевые покрытия облицовочных панелей в агрессивных атмосферных средах. [138, 139]

3.4 Формирование грунтового покрытия на стали различных марок

Дефектообразование при эмалировании также зависит во многом от химического состава и способа производства стальной основы, которые определяют процесс газообразования при обжиге и наличие дефектов в покрытии таких как кратеры от незаплавленных пузырей. [31, 32, 44, 140] Поэтому целью дальнейших исследований было изучение процесса формирования грунтовых покрытий на сталях разных марок.

С целью изучения процесса формирования силикатно-эмалевого покрытия в течение всего периода обжига были проведены исследования с помощью устройства, позволяющего наблюдать при увеличении до $\times 42$ и фиксировать на электронный носитель видимые проявления процесса формирования покрытия на металле при заданной температуре в условиях режима, близкого к изотермическому.

В ходе исследования были изготовлены стальные образцы марок 08кп, 08ЮР и 06ФБЮАР размером 10×10 мм, поверхность которых, перед нанесением эмалевого шликера подвергалась обработке с целью не только удаления поверхностных загрязнений различного характера, но и для интенсификации электрохимических процессов на границе контакта покрытия с поверхностью стали. Полный цикл химической обработки состоит из следующих операций: обезжиривание; промывка; травление; промывка; нейтрализация; сушка.

Исследования по изучению формирования силикатно-эмалевого покрытия, газообразования и газовой выделении при различных режимах обжига проводились на эмалевых грунтовых покрытиях. [19, 141–143] Шликерные суспензии на основе ранее синтезированной фритты получали из: 100 % фритты, 40 % воды, 4 % огнеупорной глины, 0,1 % электролитов. Данный шликер наносился согласно ГОСТ 9045-93 на предварительно подготовленные стальные образцы методом пульверизации, далее образцы сушились 15 мин при температуре 75–100 °С. Обжиг образцов проводился при температурах 800, 820 и 840 °С и выдержкой при данных температурах 0, 1, 2, 3, 4 и 5 мин с фиксацией образования силикатно-эмалевого покрытия при данных температурах. [19]

Результаты исследования в зависимости от времени и температуры обжига грунтового эмалевого покрытия приведены в таблицах 3.17–3.19.

Таблица 3.17 – Динамика формирования грунтового силикатно- эмалевого покрытия при температуре обжига 800 °С

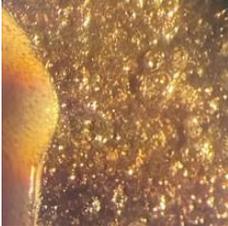
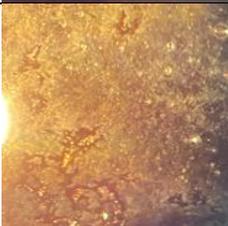
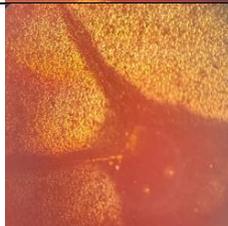
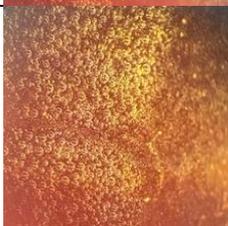
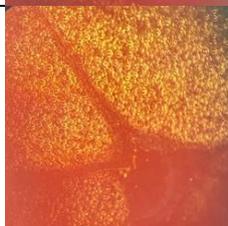
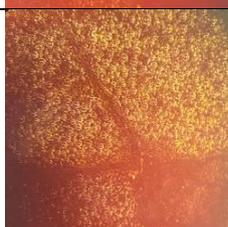
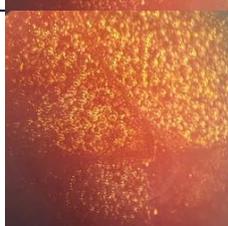
Время выдержки, мин	Марка стали		
	08кп	08ЮР	06ФБЮАР
0			
1			
2			
3			
4			
5			

Таблица 3.18 – Динамика формирования грунтового силикатно-эмалевого покрытия при температуре обжига 820°C

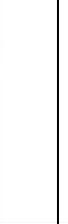
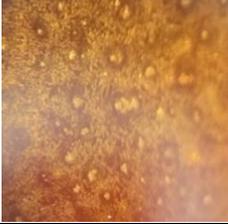
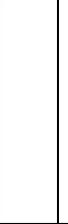
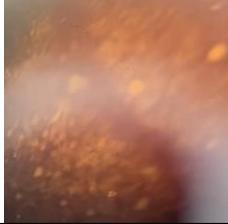
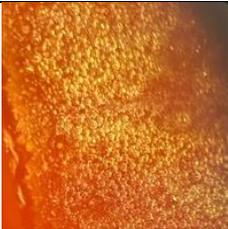
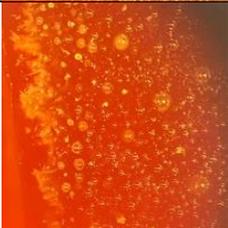
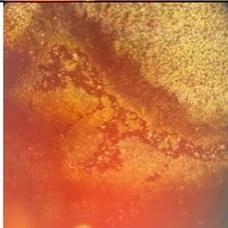
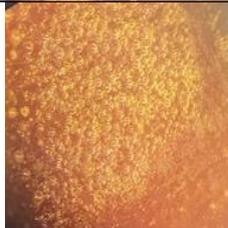
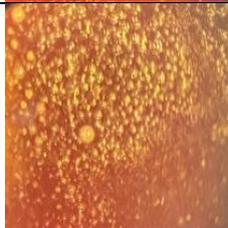
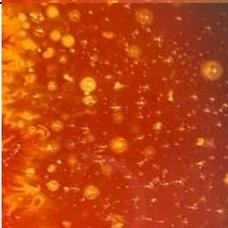
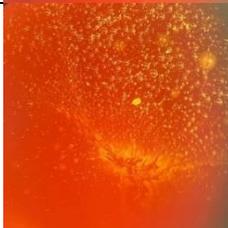
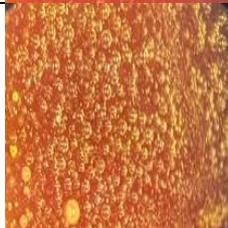
Время выдержки, мин	Марка стали					
	08кп		08ЮР		06ФБЮАР	
0						
1						
2						
3						
4						
5						

Таблица 3.19 – Динамика формирования грунтового силикатно-эмалевого покрытия при температуре обжига 840°C

Время выдержки, мин	Марка стали		
	08кп	08ЮР	06ФБЮАР
0			
1			
2			
3			
4			
5			

Анализ полученных результатов позволил выявить следующее. В температурном интервале нагревания от 20 °С до 500 °С видимых процессов в слое покрытия не происходит, но в этот период при 100 °С идет испарение остаточной физически связанной влаги из материала покрытия и пары воды беспрепятственно удаляются в атмосферу сквозь многочисленные сквозные поры.

При температурах 300–400 °С начинается окисление металла кислородом, диффундирующим сквозь поры сухого покрытия. На поверхности металла идут реакции: $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$; $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$.

При температуре 650 °С начинают размягчаться частицы фритты и те из них, которые контактируют с поверхностью окалины, образовавшейся между металлом и покрытием, начинают её смачивать. Другие частицы, расположенные в толще слоя, смачивают друг друга и постепенно сливаются. Этот процесс сопровождается резким уменьшением слоя покрытия в объеме и, как следствие, появлением сетки многочисленных трещин. При температуре 700 °С происходит расплавление стекловидного слоя покрытия и внутри которого образуются сферические газовые пузырьки, размер которых меньше толщины слоя покрытия, представляющие собой порозный воздух, образующийся из имеющихся пор, которые оказываются замкнутыми. С температуры 750 °С начинается интенсивное выделение газов, о чем свидетельствует образование пузырьков размером, превышающим толщину эмалевого слоя (0,5–1,0 мм). Этот процесс является результатом окисления углерода до СО, либо до СО₂, содержащегося как в стали, так и в материалах покрытия (огнеупорной глине, кальцинированной соде). Также в этот период обжига в интервале температур 750–800 °С протекают и другие многочисленные реакции, сопровождающиеся газовыделением, в результате чего в расплаве покрытия образуются газовые пузыри различных размеров. Образовавшиеся газовые пузыри при достижении их верхней кромки поверхности слоя расплава эмали лопаются с образованием кратеров, время заплывания каждого из которых составляет, как показали исследования 0,2–0,5 секунды. С подъемом температуры до 800 °С продолжается образование расплава, пока не наступает оплавление покрытия и превращение его в сплошной слой жидкопластичного расплава. При это интенсивное газообразование прекращается, но в слое покрытия остаются многочисленные газовые пузыри размером менее 0,2 мм равномерно распределенные по его объему. При дальнейшей выдержке при 800 °С в течение 3 минут. происходит осветление расплава (дегазация), но не полная

и около 70 % газовых пузырей остаются в объеме покрытия, так как вязкость расплава не достаточная для их удаления. Выдержка образцов при 820 °С в течение 4 минут. способствует большей дегазации слоя расплавленного покрытия и к моменту охлаждения в его толще остаются около 30 % газовых пузырьков. Выдержка же при 840 °С в течение 3 минут. позволяет остаться лишь около 15 % газовых пузырей.

Таким образом, выявлено несколько источников газообразования в период всего процесса обжига:

1. Металл: газы CO и CO₂ выделяются из металла, содержащего их еще до начала эмалирования; водород, поглощенный металлом при травлении; водород, растворенный в металле при обжиге, когда растворимость водорода велика.

2. Покрытие: пары воды, образующиеся при разложении кристаллогидратов и глины; оксиды углерода, как продукт окисления органических примесей; порозный воздух, образующийся при оплавлении покрытия, из имеющих пор, которые оказываются замкнутыми.

3. Реакции взаимодействия покрытия или его компонентов и атмосферы с металлом: $Fe + H_2O \rightarrow FeO + H_2$; $C + MeO \rightarrow CO + Me$; $2C + O_2 \rightarrow 2CO$; $C + MeO_2 \rightarrow CO_2 + Me$; $C + O_2 \rightarrow CO_2$. [19]

Анализ процесса газообразования показал, что наиболее интенсивно газы выделяются в диапазоне температур 740–800 °С. Пары воды и оксиды углерода в стали практически не растворяются и по мере образования удаляются. Анализ механизма образования показал, что наибольшую опасность для образования дефектов покрытия в виде лопнувших пузырей и прогаров представляют газы, выделяющиеся на границе расплава со сталью и образующие пузыри, которые одновременно контактируют с эмалью и металлом. При этом их конфигурация имеет очень важное значение и зависит от вполне определенных характеристик системы сталь-эмаль. В общем случае, чем выше смачивающая способность расплава, тем меньше площадь контакта пузыря с металлом. При росте пузыря возможны два варианта развития этого процесса. По

первому варианту пузырь может оторваться от металла раньше, чем его диаметр сравняется по величине с толщиной слоя эмали, т.е. раньше, чем его вершина достигнет поверхности расплава (рисунок 3.13 а, б).

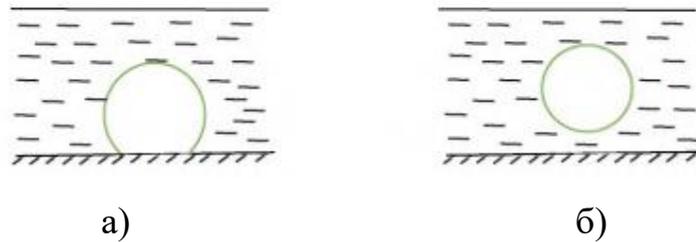


Рисунок 3.13 – Движение пузыря через слой эмали:
а) пузырь перед отрывом от металла; б) оторвавшийся пузырь

В этом случае пузырь оказывается окруженным со всех сторон эмалью, а между ним и металлом присутствует слой эмали и такой механизм не приводит к образованию дефекта в покрытии.

По второму варианту пузырь достигает своей вершиной поверхности эмали, не оторвавшись от металла, разрывает пленку эмали, и площадь его контакта с металлом оказывается обнаженной (рисунок 3.14); сталь в этом месте начинает очень интенсивно окисляться.

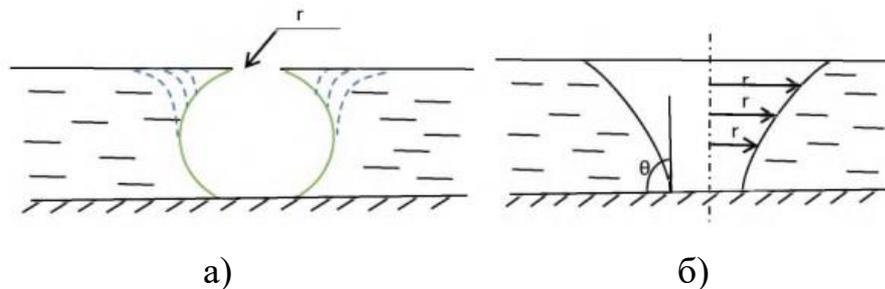


Рисунок 3.14 – Кратер непосредственно после разрыва пузыря (а) и оформившийся кратер (б)

Очевидно, что поскольку на расплав в области кратера одновременно воздействуют две противоположно направленные силы (вязкостного трения и поверхностного натяжения), то поведение эмали полностью определится соотношением их величин. Установлено, что при максимальных температурах обжига сила сопротивлению затекания эмали в кратер, обусловленная вязкостью, обычно намного меньше, чем сила, обусловленная поверхностным натяжением. Поэтому разрывающиеся пузыри практически мгновенно

(0,12 секунды) заплавляются и все возникающие кратеры бесследно исчезают. Таким образом, исследования показали, что для грунтовых эмалей на стали для заплавления всех кратеров вполне достаточна выдержка при максимальной температуре 840 °С в течение 4 минут. [19, 53]

Анализ структуры грунтового эмалевого покрытия после обжига на сталях различных марок с помощью электронного микроскоп модели VEGA II LMU фирмы «Tescan» (рисунок 3.15) показал, что на образцах сталей марок 08кп и 06ФБЮАР при формировании силикатно-эмалевого покрытия наблюдается большое образование пузырей находящихся в толще покрытия и заплавленных кратеров, расплав эмали внутри которых перенасыщен оксидами железа.

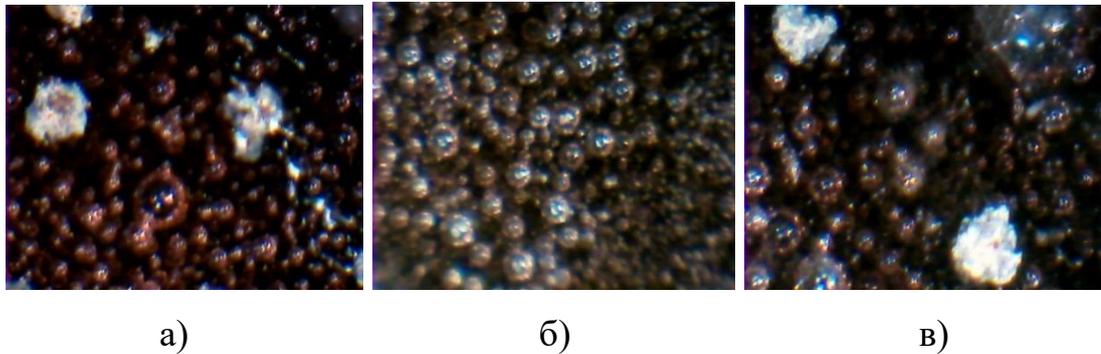


Рисунок 3.15 – Поверхность грунтовой эмали на стали марок:
а) 08кп; б) 08ЮР; в) 06ФБЮАР

Сформировавшееся эмалевое покрытие на стали марки 08ЮР характеризуется наличием равномерно распределенных газовых пузырей внутри толщи эмали, которые играют роль буферной прослойки и повышают эластичность эмали при термических и механических нагрузках. Исследованиями показано, что оптимальное количество газовой буферной прослойки должно составлять не более 30 %. [19, 144, 145]

Таким образом, при введении модифицирующей добавки образуются комплексы анионов $[MoO_4]^{2-}$, действие межмолекулярных сил которых в поверхностном слое расплава направлено на уменьшение силы поверхностного натяжения расплава, что способствует быстрому заплавлению дефектов, как показано на рисунке 3.16.

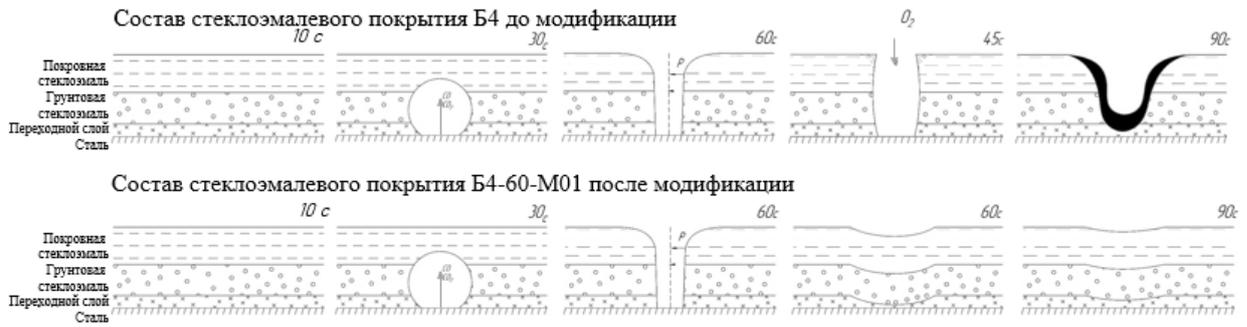


Рисунок 3.16 – Схема температурно-временной трансформации покрытия на стали

Установлено, что оптимальным является комбинированное грунтовое покрытие со следующим соотношением фритт: 40 мас.% – Г1.4-30, 30 мас.% – Г2.2 и 30 мас.% – Г3.1, состав которой обеспечивает расширенный интервал обжига, а именно начало появления жидкотекучего расплава при температуре 800 °С и формирование качественного покрытия до температуры 860 °С. А также изучен многоступенчатый механизм формирования силикатно-эмалевого грунтового покрытия при высокотемпературном обжиге включающий в себя следующие стадии: 650 °С – начало размягчения частиц фритты; 700 °С – расплавление стекловидного слоя покрытия и образование сферических газовых пузырьков (порозный воздух) размером менее 0,1 мм; 750 °С – интенсивное выделение газов и образование пузырьков газа CO и CO₂ размером, 0,5–1,0 мм; 750–800 °С – реакции, сопровождающиеся газовой выделением, с образованием газовых кратеров, время заплывания каждого из которых составляет 0,2–0,5 секунды. Установлено, что для грунтовых эмалей на стали для заплывания всех кратеров вполне достаточно выдержка при максимальной температуре 840 °С в течение 4 минут, при которой достигается равновесие между эмалью и мельчайшими растворенными пузырьками газа, которые играют роль буферной прослойки и повышают эластичность эмали при термических и механических нагрузках. Исследованиями показано, что оптимальное количество газовой буферной прослойки должно составлять не более 30 %. [19]

3.5 Изучение особенностей структуры синтезированных покрытий и системы сталь-эмаль

Для изучения особенностей структуры были проведены микроструктурные исследования и определение элементного состава эмалевых покрытий составов Б4-60-М01 и П2-40-М01 с целью сравнительной оценки состава фритты и покрытий после обжига, которые представлены на рисунках 3.17 и 3.18 соответственно. [55, 142, 146, 147]

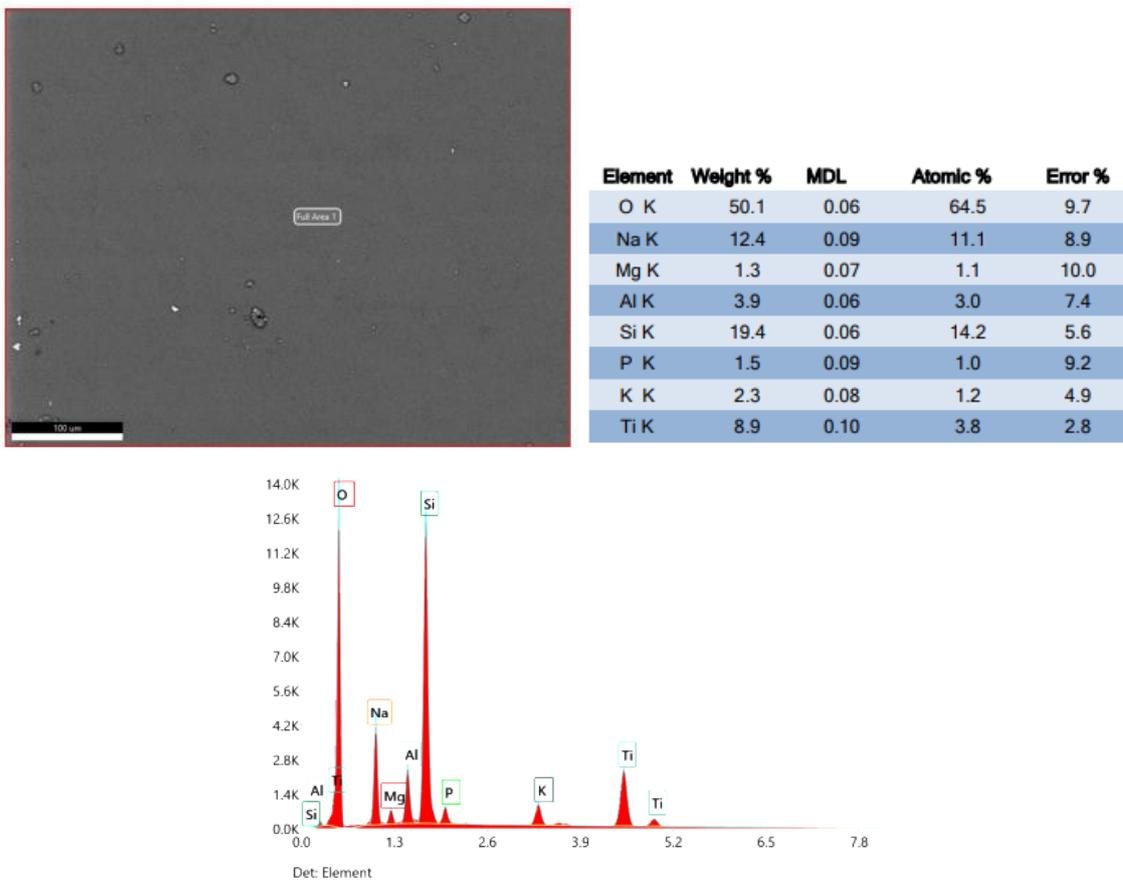
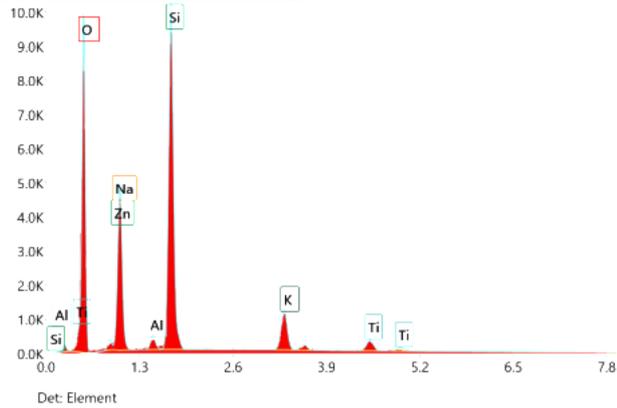
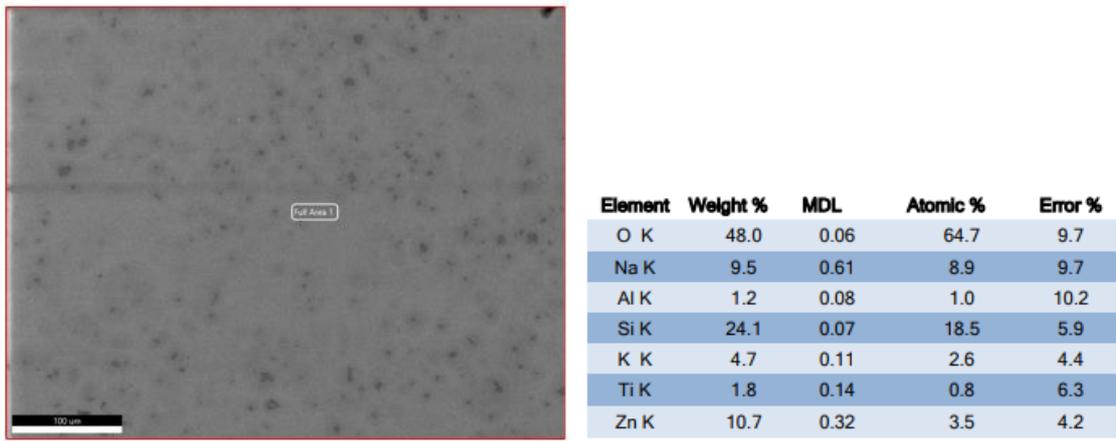
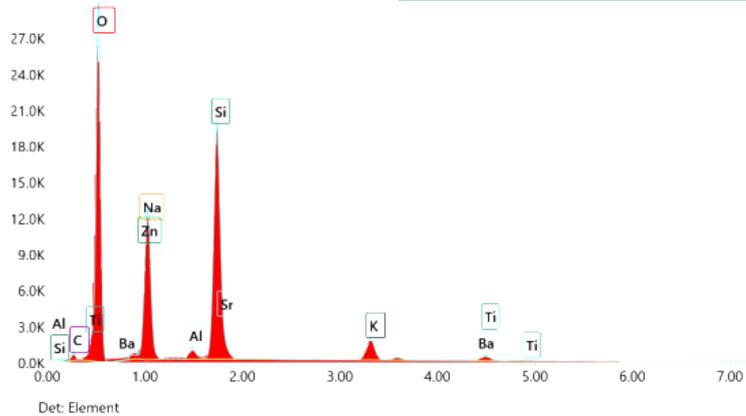
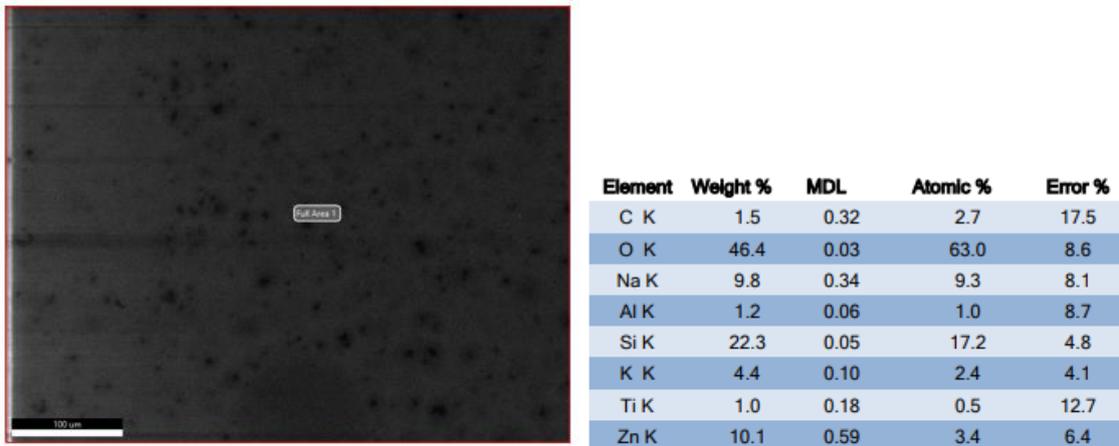


Рисунок 3.17 – Микроструктура и определение элементного состава эмалевого покрытия Б4-60-М01



a)



б)

Рисунок 3.18 – Микроструктура и определение элементного состава эмалевого покрытия П2-40-М01

На основании полученных данных был проведен расчет оксидных составов покрытий (таблица 3.20) и далее проведен сравнительный анализ их с заданным составом фритты.

Таблица 3.20 – Анализ химического состава различных покрытий

Слой	Содержание оксидов, мас. %							
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	TiO ₂	ZnO
Б4-60-М01	14,57	1,88	6,42	36,18	3,00	2,41	12,94	–
Б4-60-М01 по расчету	11,48	1,20	4,00	42,03	3,57	6,68	18,00	–
П2-40-М01 зона 1	11,40	–	2,02	45,89	–	5,04	2,67	11,85
П2-40-М01 зона 2	13,21	–	2,27	47,70	–	5,30	1,67	12,57
П2-40-М01 по расчету	17,96	–	11,30	48,97	–	1,20	5,00	–

Анализ полученных данных позволил выявить на микрофотографиях визуальную неоднородность поверхности покрытий, однако анализ элементного состава различных участков показал, что они одинаковы по химическому составу и образовались в ходе формирования покрытия при интенсивном выделении газообразной фазы и быстром заплывании кратеров пузырей, а также образования единичных кристаллов кварца в следствии высокого содержания оксида кремния (~ 49 %).

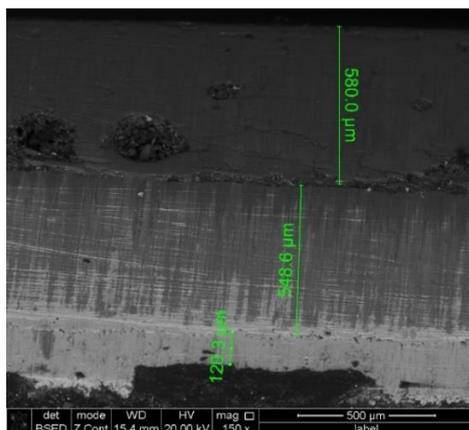


Рисунок 3.19 –
Микрофотография
поперечного среза на
границе сталь–переходный
слой– грунтовая эмаль

Целью дальнейших исследований было изучение особенностей строения системы сталь–эмаль, для чего был изготовлен образец поперечного среза под углом 45° эмалированного образца с нанесенным грунтовым покрытием оптимального состава и покровного Б4-60-М01 (рисунок 3.19). [148]

Анализ позволил выявить слоистую структуру контактной зоны грунтовой эмали и металлического субстрата, а именно между ними обнаружен переходной слой достаточно большой толщины, являющийся продуктом взаимодействия стали

и грунтовой эмали в процессе обжига. Далее была определена толщина слоев, которая составила: переходной слой – $548,6 \text{ мкм} \cdot \sin 45^\circ = 274 \text{ мкм}$; грунтовая эмаль – $580,0 \text{ мкм} \cdot \sin 45^\circ = 290 \text{ мкм}$.

Далее представлен анализ микрофотографий (рисунок 3.20) послойно расположенных зон, образовавшихся в процессе обжига грунтовой и покровной эмали.

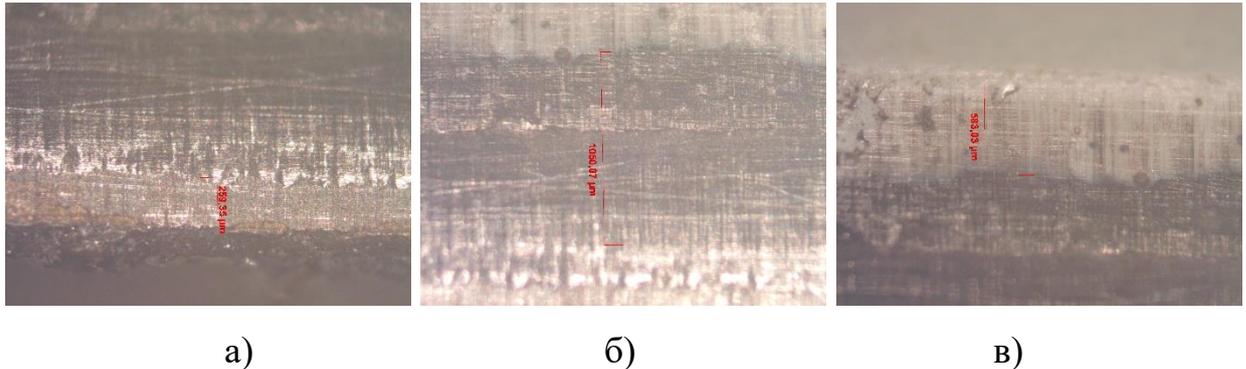


Рисунок 3.20 – Контактные зоны на границе:
 а) металл–переходной слой; б) переходной слой–грунтовое покрытие;
 в) грунтовая–покровная эмаль

Анализ микрофотографий поперечного среза позволил выявить наличие четырех слоев, последовательно расположенных от металла к покровной эмали, прочность контакта в зоне которого обусловлена разными по природе физико-химическими процессами.

В системе эмаль–металл прочное сцепление обеспечивается в результате протекания ряда процессов и реализуется несколькими механизмами:

- механическое анкерное зацепление;
- соответствие ТКЛР металла и эмалевого покрытия;
- электростатическое притяжение, возникающее в результате различия в работах выхода электронов и формирования электромагнитных полей в твердых материалах;
- связь через переходные оксидные слои, которые прочно сцеплены и с металлом (прочность $\sim 10 \text{ МПа}$), и с грунтовой эмалью;
- химические связи. [53]

Основным фактором, предопределяющие все физико-химические

процессы в контактной зоне между покрытием и металлом является соответствие их ТКЛР, а именно ТКЛР эмали должно быть на 15–20 % ниже ТКЛР стали для обеспечения сождания напряжений сжатия в слое эмали. Поэтому далее было проанализировано соответствие ТКЛР в системе сталь–грунтовая эмаль–покровная эмаль, результат которых представлен на рисунке 3.21.

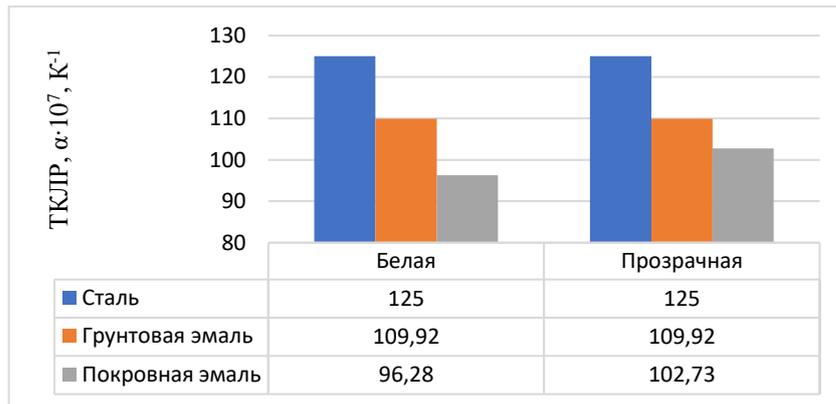
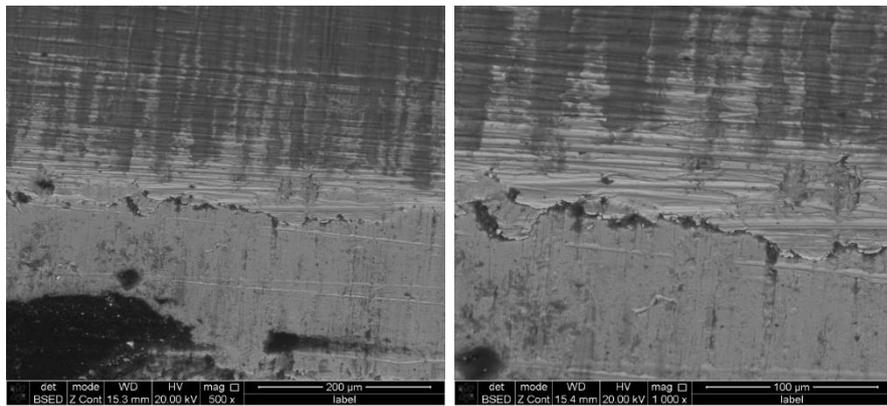
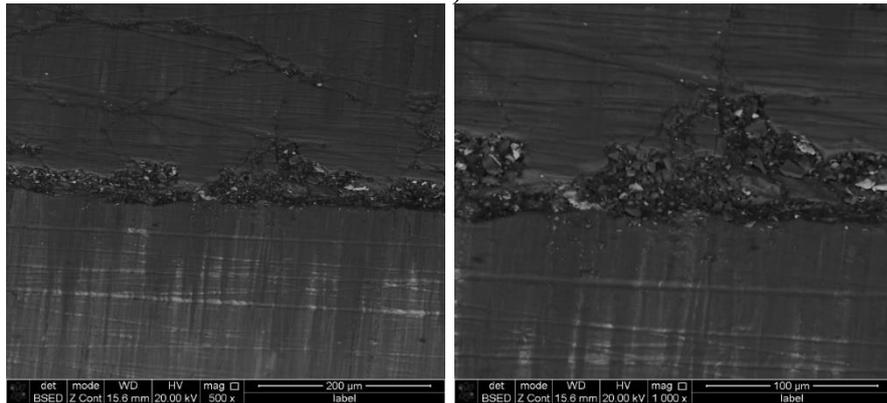


Рисунок 3.21 – Диаграмма соответствия ТКЛР в системах:
1 – сталь 08ЮР–КГЭ-40-30-30–Б4; 2 – сталь 08ЮР–КГЭ-40-30-30–П2

Особенно сложен и важен механизм сцепления грунтовых эмалей со сталью. Анализ микроснимков контактной зоны (рисунок 3.22) позволил выявить, что в данном случае преобладает механизм сцепления за счет образования промежуточного слоя оксида железа. В данном случае прочное сцепление достигается за счет частичного растворения в грунтовой эмали слоя FeO, находящегося на поверхности стали и прочно сцепленного с ней. [54] Оксиды сцепления CoO и NiO играют роль активаторов этого процесса, суть которого состоит в переносе кислорода от эмалевого расплава к поверхности субстрата. При этом в контактной зоне происходит образование промежуточного слоя, состоящего из фаялитового стекла, что доказывает анализ элементного состава (рисунке 3.23) непосредственно стального субстрата, переходного слоя между сталью и грунтовой эмалью и самой грунтовой эмали.

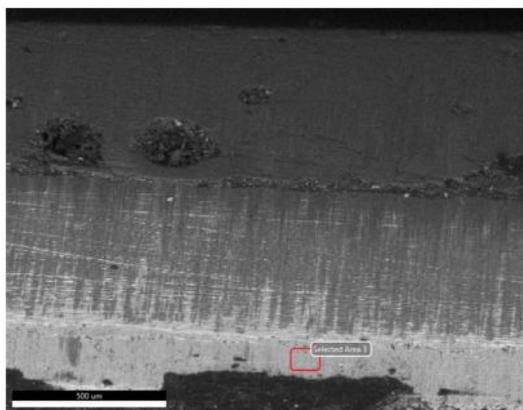


а)

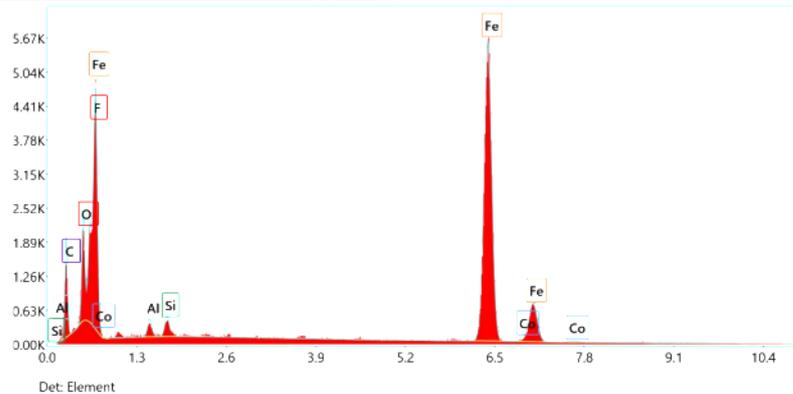


б)

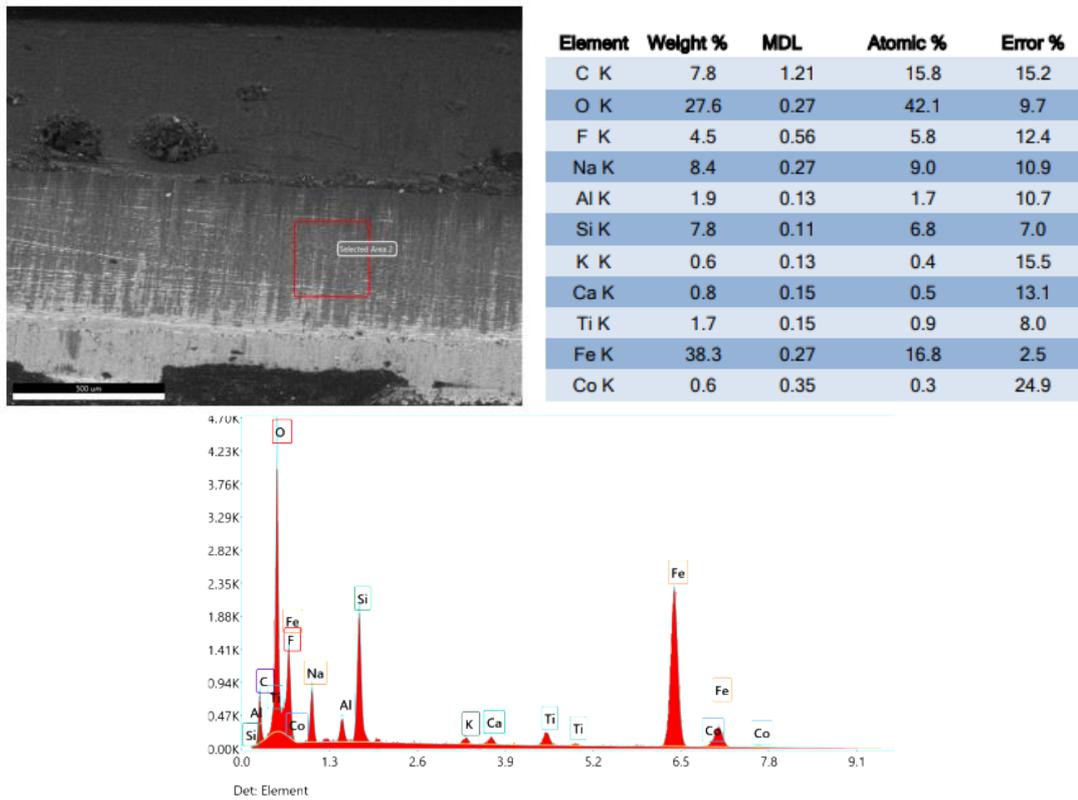
Рисунок 3.22 – Микроскопический анализ слоев и их границ раздела:
 а) граница стали с переходным слоем грунтового покрытия; б) граница переходного слоя с грунтовым покрытием



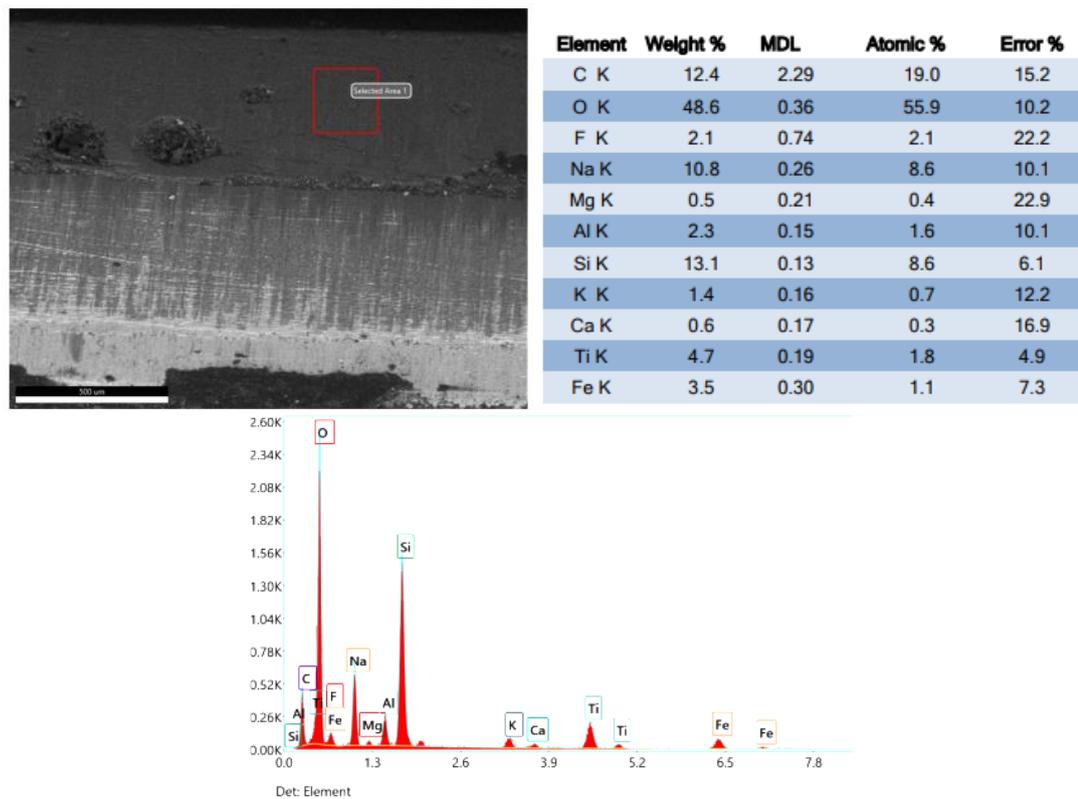
Element	Weight %	MDL	Atomic %	Error %
C K	21.0	0.37	45.6	11.4
O K	9.6	0.27	15.6	10.6
F K	6.0	0.43	8.3	10.3
Al K	1.0	0.11	1.0	12.4
Si K	1.0	0.09	1.0	9.4
Fe K	60.7	0.24	28.3	2.1
Co K	0.6	0.35	0.2	32.7



а)



б)



в)

Рисунок 3.23 – Микроструктура и определение элементного состава различных слоев: а) сталь; б) переходной слой сталь-грунтовое покрытие; в) грунтовое покрытие

В результате анализа химического состава переходного слоя (таблица 3.21), было обнаружено, что он представляет из себя низко кремнезёмистое стекло, главными компонентами которого являются оксиды железа и натрия, которое образовалось в результате химических взаимодействий между сталью и грунтовым покрытием, происходящих при обжиге, в дальнейшем обеспечивающие механизм прочности сцепления. Растворимость FeO уменьшается под воздействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов: Al_2O_3 и TiO_2 , а возрастает под влиянием B_2O_3 , SiO_2 и P_2O_5 . Ионнообмен под действием оксидов железа, CoO , NiO и CaF_2 между металлом и расплавом ускоряется и замедляется под воздействием TiO_2 . [53]

Таблица 3.21 – Анализ химического состава переходного слоя и грунтового покрытия

Слой	Содержание оксидов, мас. %										Сумма
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	F ⁻	
Переходной слой	11,32	–	3,59	16,69	0,72	2,84	1,12	24,63	0,38	4,5	65,79
Грунтовое покрытие	14,56	0,83	4,35	28,03	1,69	7,84	0,84	2,25	–	2,10	62,49

Для развития прочной химической связи достаточно хорошего смачивания металлической поверхности силикатным расплавом сразу же после его возникновения и формирования переходного слоя между подложкой и покрытием, которое сопровождается образованием ковалентной, ионной или металлической связи.

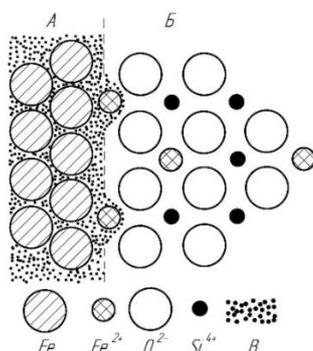


Рисунок 3.24 – Схема зон, близких к границам раздела: А – железо; Б – эмаль; В – электронное облако

Для обеспечения прочного сцепления необходимо протекание взаимодействия между ионами железа, растворенными в расплаве эмали и металлическим железом субстрата, находящимся в состоянии механической связи, причем ионы Fe^{2+} ориентированы к его поверхности, в результате чего образуются зоны границ раздела, что схематически представлено на рисунке 3.24.

При температурах обжига эмалевого покрытия происходит постоянный обмен атомов и ионов железа, а при понижении температуры в ходе охлаждения продолжается обмен электронами.

Действие оксидов сцепления при химическом взаимодействии проявляется в основном в увеличении в результате электрохимических процессов площади поверхности субстрата, что приводит к значительному увеличению количества связей, что благоприятно отражается на прочности сцепления в системе сталь-эмаль. Этот механизм электрохимической коррозии способствует более быстрому насыщению расплава эмали FeO в контактной зоне, образованию насыщенного оксидами железа промежуточного слоя, поддержанию равновесия на поверхности раздела фаз, что тем самым способствует сцеплению. [53]

Таким образом установлено, что механизм прочного сцепления эмали со стальной основой возникает благодаря явлению адгезии, в основе которой лежат два фактора: химическая связь как качественный и гальваническая коррозия как количественный факторы. Оба фактора действуют одновременно и влияют в противоположных направлениях. В результате электрохимической коррозии как кинетического процесса обеспечивается оптимальный подвод растворенного железа в промежуточный слой и увеличение поверхности связи, готовой к реакции.

3.6 Выводы

1. Определены области стеклообразования и построена диаграмма составов в системе $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--R}_x\text{O}_y$ области стекол, которые являются основой для получения грунтовых и покровных эмалей. В данных исследованиях в грунтовых эмалях принят интервал содержания SiO_2 38,9–48,9 %, B_2O_3 14,4–24,4 %, Na_2O 16,0–23,0 %, а количество остальных соединений Al_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , NiO не варьируется и выбор конкретного значения основывался на значениях из нормативно-технической документации, интервал содержания которых принят SiO_2 42,01–43,4 %, B_2O_3 12,0–13,0 %, Na_2O

11,0–12,5 %, а для прозрачных интервал содержания SiO_2 47,0–52,2 %, B_2O_3 11,1–15,7 %, Na_2O 13,9–18,0 %, количество остальных соединений остается неизменным.

2. Произведен синтез трех серий (Г1 – тугоплавкая, Г2 – тугоплавкая, Г3 – легкоплавкая) по пять составов фритт грунтовых эмалей в стеклообразной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ при температуре 1300 °С с выдержкой 30 минут. Визуальный анализ синтезированных фритт показал, что оптимальными составами в разных сериях являются Г1.4, Г2.2, Г3.1 которые характеризуются ТКЛР наиболее близким к стали (115,29; 110,48; $102,21 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), максимальной прочности сцепления – 5 баллов и узким интервалом обжига

3. На основе составов Г1.4, Г2.2, Г3.1 произведен синтез 18 составов грунтовых покрытий с их различным соотношением и выявлена оптимальная комбинированная эмаль с соотношением 40 мас. % грунтовой эмали Г1.4, 30 мас. % грунтовой эмали Г2.2 и 30 мас. % грунтовой эмали Г3.1. Химический состав комбинированной эмали КГЭ-40-30-30 следующий, мас. %: SiO_2 43,1; B_2O_3 20,4; Al_2O_3 5,9; Na_2O 19,8; TiO_2 0,6; CaF_2 7,4; MnO_2 0,3; Co_2O_3 0,7; NiO 1,8. Визуальный анализ образца выявил на поверхности эмали множественное скопления пузырьков газа, характерное для грунтовой эмали.

4. На основании систематического исследования в стеклообразной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ разработаны 10 составов покровных стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для защиты стальных облицовочных панелей двух серий: Б (белая), П (прозрачная), синтез которых проводился при 1250 °С с выдержкой 0,5 часа. В ходе изучения технологических, физико-химических и эстетико-потребительских свойств стеклоэмалевых покрытий выбраны оптимальные составы Б4, П2, которые характеризуются следующими технологическими, физико-химическими и эстетико-потребительскими свойствами (соответственно): ТКЛР – 96,28; $102,73 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; растекаемость – 47; 48 мм; 4 %-ой уксусной кислоте и 10 %-ой кальцинированной соде – класс А; А; ударная прочность – 0,39 (0,04) Дж (кгс·м); водостойкость – 0,50; 0,49 г/м²сут; стойкость к водяному пару – 1,30; 1,28 г/м²сут;

термическая стойкость – нет дефектов после двух циклов испытания.

5. Сравнительная характеристика с требуемыми значениями ГОСТов показала, что синтезированные покрытия соответствуют по всем показателям, однако на поверхности покрытий обнаружено наличие микроскопических дефектов в виде булавочных уколов и кратеров от незаплавленных газовых пузырей, которые могут привести к коррозии и разрушению покрытия.

6. Произведена модификация составов для устранения дефектов посредством изменения поверхностной активности силикатных расплавов частичной заменой R_2O оксидом калия в количестве 30 % в грунтовом покрытии Г1.4, покровных Б4 и П2 – 60 и 40 % соответственно, а также введением поверхностно-активного иона молибдена в количестве 0,1 % позволяет получать качественные эмалевые покрытия облицовочных панелей в агрессивных атмосферных средах.

7. Выявлено, что состав оптимального комбинированного грунтового покрытия обеспечивает расширенный интервал обжига, а именно начало появления жидкотекучего расплава при температуре 800 °С и формирование качественного покрытия до температуры 860 °С. А также изучен многоступенчатый механизм формирования силикатно-эмалевого грунтового покрытия при высокотемпературном обжиге включающий в себя следующие стадии: 650 °С – начало размягчения частиц фритты; 700 °С – расплавление стекловидного слоя покрытия и образование сферических газовых пузырьков (порозный воздух) размером менее 0,1 мм; 750 °С – интенсивное выделение газов и образование пузырьков газа CO и CO_2 размером, 0,5–1,0 мм; 750–800 °С – реакции, сопровождающиеся газовыделением, с образованием газовых кратеров, время заплавления каждого из которых составляет 0,2–0,5 секунды. Установлено, что для грунтовых эмалей на стали для заплавления всех кратеров вполне достаточна выдержка при максимальной температуре 840 °С в течение 4 мин, при которой достигается равновесие между эмалью и мельчайшими растворенными пузырьками газа, которые играют роль буферной прослойки и повышают эластичность эмали при термических и механических нагрузках.

Исследованиями показано, что оптимальное количество газовой буферной прослойки должно составлять не более 30 %.

8. Выявлено, что механизм прочного сцепления эмали со стальной основой возникает благодаря явлению адгезии, в основе которой лежат два фактора: химическая связь как качественный и гальваническая коррозия как количественный факторы. Оба фактора действуют одновременно и влияют в противоположных направлениях. В результате электрохимической коррозии как кинетического процесса обеспечивается оптимальный подвод растворенного железа в промежуточный слой и увеличение поверхности связи, готовой к реакции.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СТЕКЛОВИДНЫХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ДЕКОРАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

4.1 Синтез цветных эмалевых покрытий и изучение их свойств в зависимости от состава

Для разнообразия внешнего облика зданий и сооружения в зависимости от их сферы использования была проведена разработка составов эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей различных оттенков и цветов. На основании аналитического обзора было установлено, что придание того или иного цвета стеклоэмалевым покрытиям возможно посредством нескольких механизмов окраски. Так наиболее интенсивные цвета дает ионное окрашивание и цветное глушение эмалевых покрытий с помощью красителей, которые не растворяются в расплаве и не вступают во взаимодействие с его компонентами.

Все вводимые красящие соединения относятся к группе ионных красителей, особенность электронного строения которых состоит в том, что они имеют неспаренные электроны или незаполненные орбитали. При введении таких катионов в стекле наблюдаются типичные спектры поглощения, характерные для ионного состояния данного компонента. Цвет, который придают ионы стеклу, предопределяется полосой переноса заряда (электрона) с $2p$ -орбитали кислорода на d - или f -орбиталь иона красителя. [2]

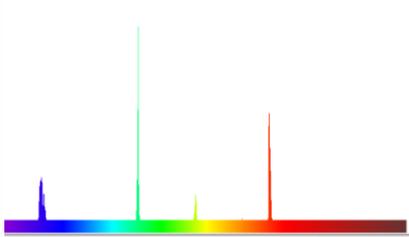
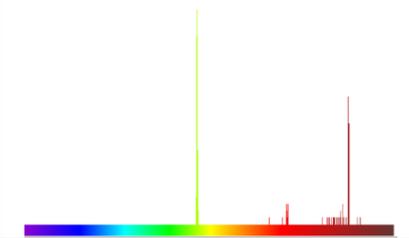
Для получения цветных покрытий в качестве основы использовали покровные фритты оптимальных составов Б4-60-М01, П2-40-М01, на основе которых приготавливали эмалевые шликера в соответствии с выбранным видом и количеством пигмента (таблица 4.1). Нанесенные на предварительно загрунтованные стальные образцы (40 мас.% – Г1.4-30, 30 мас.% – Г2.2 и 30 мас.% – Г3.1) эмалевые шликера обжигали при температуре 830 °С с выдержкой 3 минуты.

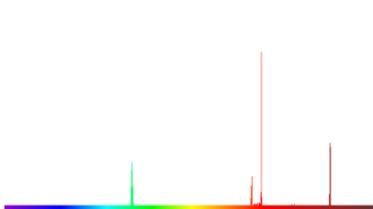
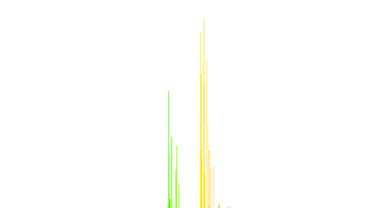
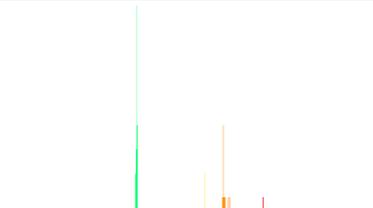
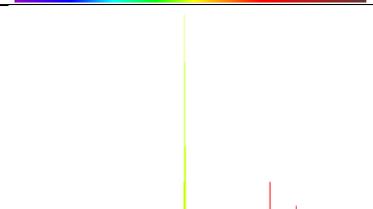
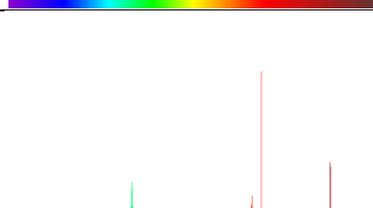
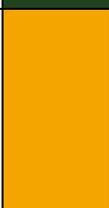
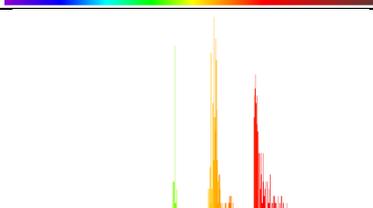
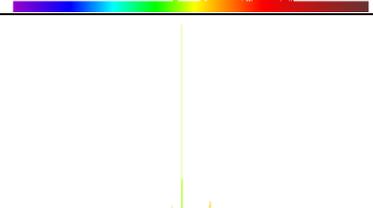
Таблица 4.1 – Вид и количество вводимого красителя

№ цвета	Состав для введения красителя	Красящее соединение	Количество красителя сверх 100%, %	Цвет эмали
1	Б4	Cu_2O	1,5	Голубой
2	Б4	Pr_2O_3	1,0	Бежевый
3	Б4	Cr_2O_3	1,0	Светло-зеленый
4	Б4	Nd_2O_3	1,0	Кремевый
5	Б4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,5	Салатовый
6	П2	NiO	2,0	Темно-желтый
7	П2	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$	1,0 + 1,0	Темно-зеленый
8	П2	V_2O_5	2,5	Янтарный
9	П2	V_2O_5	1,0	Светло-янтарный

Для обеспечения стабильных цветовых характеристик архитектурно-строительных панелей для облицуемых зданий и сооружений, либо для минимального различия с эталонным образцом произведена идентификация точных цветовых характеристик и их названий (для составов применен спектрофотометрический анализ с использованием аддитивной цветовой модели RGB). [149] В качестве спектрофотометра использовался X-Rite i1 Publish Pro 2. С помощью специализированной программы возможно получить спектральную кривую, на которой отражены доминирующие длины волн, характеризующую цвет испытуемого образца. Результаты исследования представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Спектрофотометрические характеристики цвета и полученные графические данные

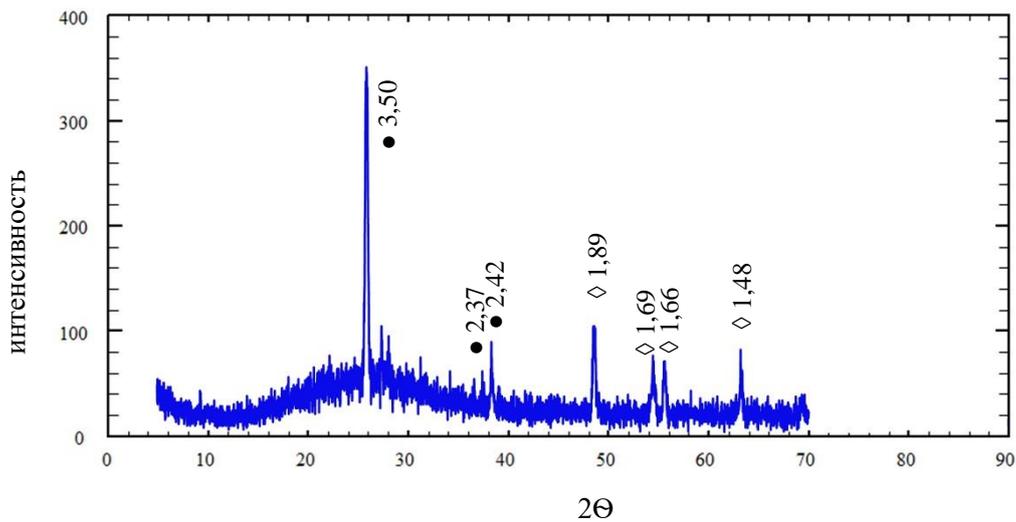
№ цвета	Фото испытуемого образца	Характеристики цвета					Спектральная кривая
		Цвет	Название цвета	Значения RGB			
				red	green	blue	
1			Пастельно-бирюзовый	127	181	181	
2			Темный хаки	189	183	107	

№ цвета	Фото испытуемого образца	Характеристики цвета					Спектральная кривая
		Цвет	Название цвета	Значения RGB			
				red	green	blue	
3			Зеленый папоротник	79	121	76	
4			Миндаль Крайола	234	221	196	
5			Папоротник Крайола	135	190	114	
6			Нарциссово-желтый	220	157	0	
7			Миртовый	33	66	30	
8			Дынно-желтый	244	165	0	
9			Шафраново-желтый	248	205	68	

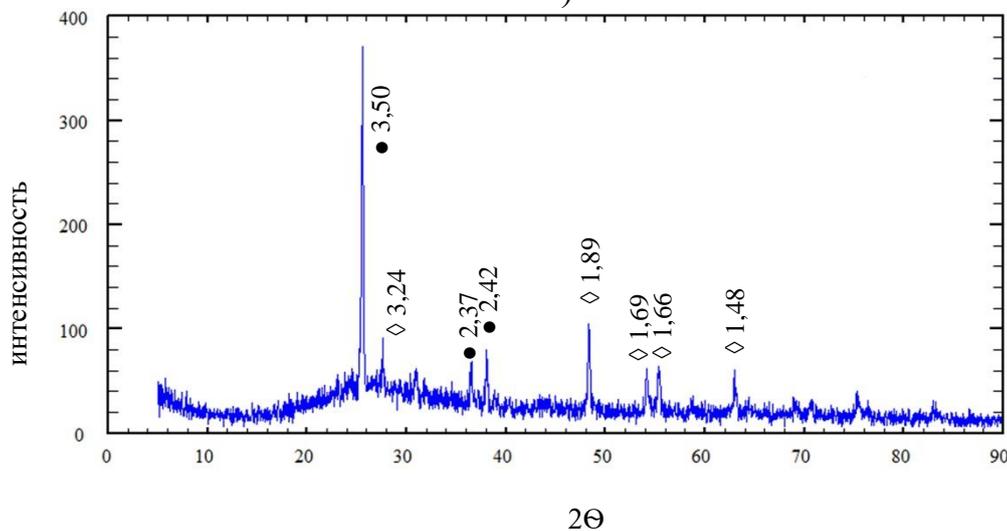
Данные покрытия имеют равномерный цветовой тон и характеризуются

высокими эстетико-потребительскими и технико-эксплуатационными свойствам и могут применяться в массовом производстве для защиты различных зданий и сооружений. Полученные цвета позволяют расширить область применения эмалевых покрытий, улучшить их эстетические и потребительские свойства. [2, 19, 57 150, 151]

Для определения фазового состава элементов, присутствующих в эмалевых покрытиях, а также для сравнения влияния пигментов на процесс кристаллизации эмалей, был проведен их рентгенофазовый анализ [151], результаты которого представлены на рисунке 4.1. В ходе исследований для изучения процесса кристаллизации эмалей сравнению подвергались составы эмалей Б4-60-М01 и Б4-60-М01 + Cu_2O , а также П2-40-М01 и П2-40-М01 + NiO (таблица 4.1).



а)



б)

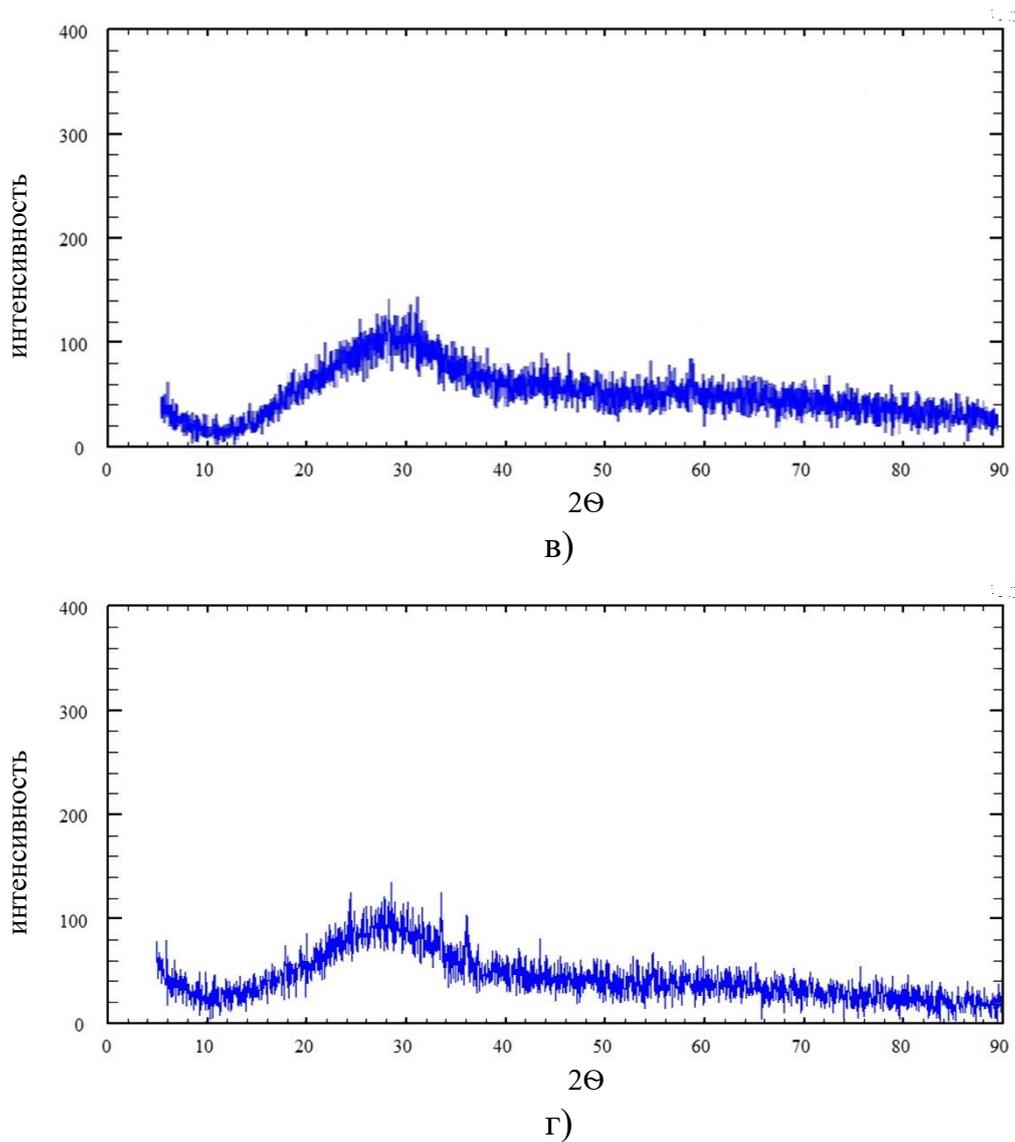


Рисунок 4.1 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма покровных эмалей (● – анатаз, ◇ – рутил):
 а) покрытие Б4-60-М01; б) Б4-60-М01 + Cu_2O ;
 в) покрытие П2-40-М01; г) П2-40-М01 + NiO

В процессе анализа рентгенограмм (рисунке 4.1 (а, б)), установлено, что основными фазами, которые выделяются при термообработке образцов эмалевых покрытий, не зависимо от их цвета, является в большей степени диоксид титана в модификации анатаза и в незначительной степени в модификации рутила. Однако интенсивность главного пика, характерного для модификации анатаза в покрытии Б4-60-М01 значительно больше (960), чем в Б4-60-М01 + Cu_2O (360). Это свидетельствует о наличии в них в более значительном количестве кристаллов диоксида титана анатазной формы. Кроме этого, на рентгенограммах в промежутке $18\text{--}38^\circ$ наблюдается широкая диффузная полоса

(аморфное гало) характерная для аморфных структур, которая свидетельствует о наличии стекловидной фазы, то есть все остальные компоненты покрытия находятся в аморфном состоянии.

Сравнительный анализ рентгенограмм, которые представлены на рисунках 3.12 (в, г), позволил установить, что образцы эмалевых покрытий составов П2-40-М01 и П2-40-М01 + NiO характеризуются полностью аморфной стекловидной структурой без каких-либо кристаллических соединений, о чем свидетельствует наличие аморфного гало и отсутствие пиков.

Таким образом, при термообработке эмалей с введенными в нее пигментами в количестве 0,5 и 2,5 %, которые находятся в виде оксидов в кристаллическом состоянии, происходит их переход в аморфный расплав, поэтому метод рентгенофазового анализа не определяет наличие кристаллических форм модификаций пигментов в структуре эмали.

4.2 Определение антивандальных свойств разработанных эмалевых покрытий

Разработка и внедрение антивандальных покрытий в настоящее время является актуальной задачей не только для России, но и практически для всего мира. Только в Москве за прошедший год коммунальные службы удалили более 6000 рисунков и надписей с различных поверхностей, будь то пешеходные переходы, стены жилых домов, станции метрополитена или транспортные тоннели – от антисоциального поведения не защищено ни одно сооружение.

Для нанесения рисунков и надписей чаще всего используют аэрозольные баллончики с краской или маркеры. Удалить загрязнённые области возможно двумя способами в отличие от типа поверхности. С каменных шероховатых поверхностей их удаляют пескоструйной обработкой, но это сильно сказывается на дальнейшем качестве обрабатываемой поверхности. На гладкой поверхности, такой как стекло, металлические и другие облицовочные панели, загрязнения удаляют с помощью агрессивных специализированных средств, таких как растворители и ПАВ. После нанесения на обрабатываемую

поверхность, растворитель выдерживают несколько минут и после чего стирают тряпкой или щеткой. Отмечается, что применение растворителей и других моющих растворов в большинстве случаев не приносит должного эффекта. Сильно въевшаяся краска не поддается полному удалению. На поверхности могут оставаться разводы, помутнения и так называемые ожоги, проявляющиеся, в лучшем случае, в незначительном изменении цветового тона изделия. В таких случаях изображения приходится закрашивать краской, так как замена облицовки объекта возможна только при капитальном ремонте. Периодичность его проведения составляет в среднем около 20 лет, что является довольно большим сроком.

Причем внешний вид портит не только нанесение рисунков и надписей на различные объекты инфраструктуры, но и расклеивание объявлений. Высохший клей также не всегда удается легко очистить. Такого рода вандализм резко портит внешний вид города и остается большой проблемой для коммунальных служб. На очищение испорченных поверхностей из бюджета страны выделяются сотни миллионов рублей каждый год.

В настоящее время не существует методики проверки облицовочных покрытий на устойчивость к вандализму. Исходя из этого, была разработана методика проверки облицовочных материалов на устойчивость к нанесению рисунка или надписи, так называемому «граффити», поскольку будущее покрытие должно максимально упростить процесс удаления настенных рисунков, и устойчивость покрытия к царапинам, так как оно является также одним из проявлений вандализма. Поэтому далее были проведены сравнительные исследования антивандальных свойств разных облицовочных панелей.

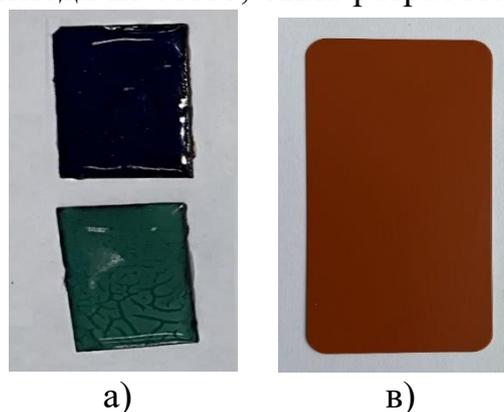


Рисунок 4.2 – Образцы для проведения испытаний:
а – синтезированные составы окрашенной белой и прозрачной;
б – образец стали с полиэфирным покрытием «Velur»

В качестве образцов для испытаний были использованы синтезированные составы окрашенных покровных белой (Б) и прозрачной (П) эмалей, а также образец стали с полиэстровым покрытием «Velur» завода «Grand Line» (рисунок 4.2).

В разработанной методике в качестве испытаний были выбраны несколько свойств и параметров, наиболее характеризующие устойчивость облицовочных панелей к вандальным воздействиям: твердость покрытия, стойкость к удалению «граффити», огнестойкость и светостойкость.

4.2.1 Определение твердости эмалевого покрытия

В качестве метода определения устойчивости к царапанию использовался параметр твердости изделия оценивающийся по минералогической шкале твердости Мооса. Шкала Мооса представляет собой качественную порядковую шкалу, состоящую из 10 минералов, называемых эталонами. Каждый минерал в шкале имеет свой порядковый номер, который и характеризует его единицу твердости. Например, самый «мягкий» минерал в шкале – тальк, имеет твердость в 1 единицу, а самый «твердый» минерал – алмаз, имеет твердость 10 единиц. Если образец царапает эталон, то его твердость выше этого минерала, если эталон царапает образец, значит он имеет меньшую твердость, чем минерал (рисунок 4.3)



Рисунок 4.3 – Шкала Мооса (минералогическая шкала твердости)

Результаты проведенного испытания на твердость образца с синтезированным стеклоэмалевым покрытием Б4-60-М01 (рисунок 4.4) и другого образца (рисунок 4.5).

Как видно на рисунке 4.4 (а) представлен образец после воздействия минералов из шкалы Мооса талька, гипса, кальцита, флюорита, после механического воздействия которых на поверхность покрытия следов не обнаружено. На рисунках 4.4 (б, в, г) представлено данное покрытие после воздействия ортоклаза, кварца и топаза, которые после воздействия на эмаль оставляет царапины в нарастающей степени. Таки образом анализ полученных данных позволил установить значения показателей твердости с точностью до 0,5 единиц характерных для испытываемых покрытий и панелей.

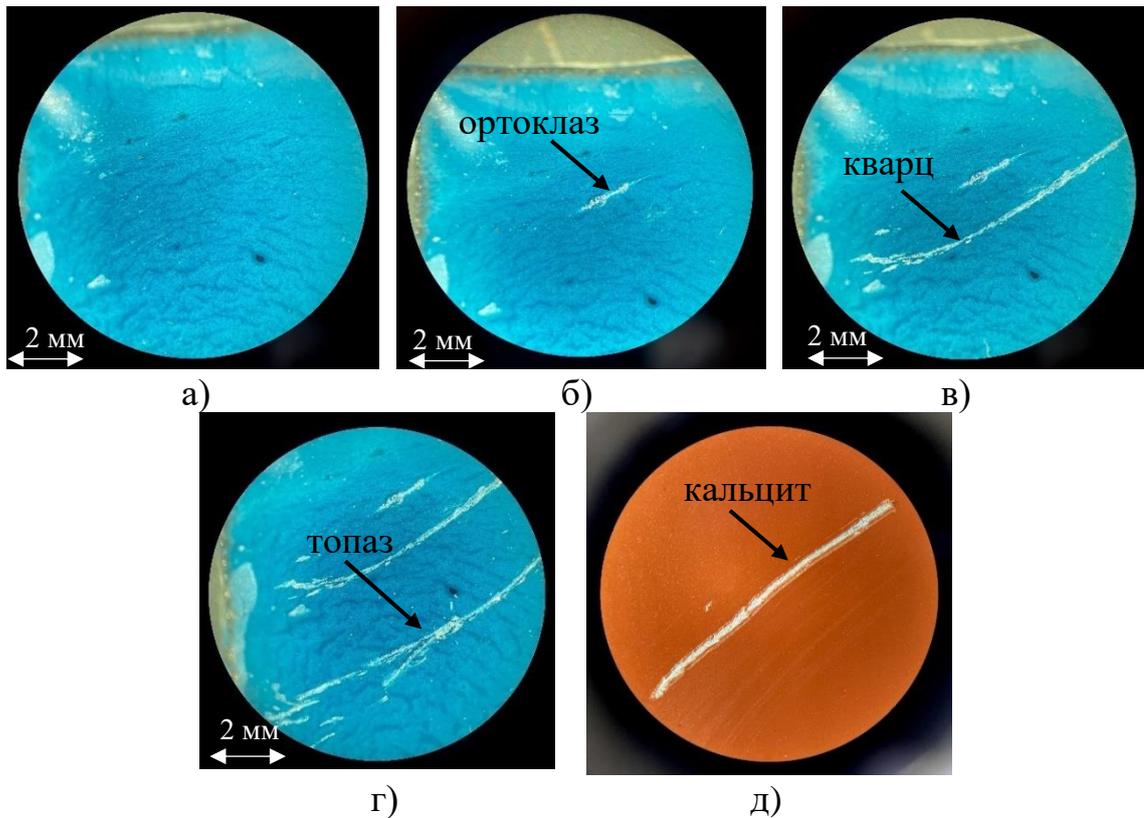


Рисунок 4.4 – Испытание на твердость шкалой Мооса образца с синтезированным стеклоэмалевым покрытием Б4-60-М01 ($\times 7$):
 а – минерал апатит; б – минерал ортоклаз; в – минерал кварц;
 г – минерал топаз; д – образец стали с полиэстровым покрытием «Velur»

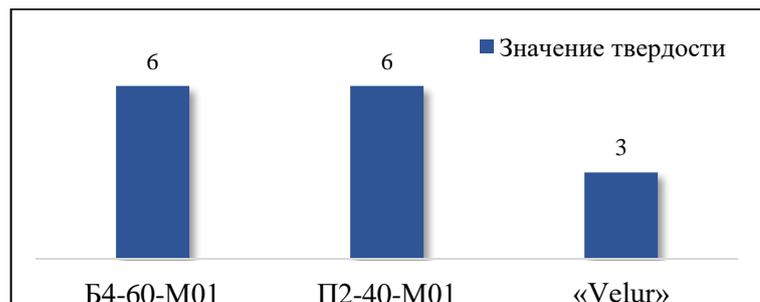


Рисунок 4.5 – Диаграмма результатов испытания на твердость образцов шкалой Мооса

Из полученных данных рисунка 4.5 видно, что синтезированные стеклоэмалевые покрытия обладают наибольшей твердостью, 6 единиц, что является вполне достаточным для сопротивления большинству видов царапин при вандальном воздействии, при котором в основном используются материалы с твердостью, не превышающей 2,5–4,0 единицы. Другое испытанное полиэфирное покрытие «Velur» характеризуется гораздо меньшей твердостью твердостью 3 единицы.

4.2.2 Определение устойчивости эмалевого покрытия к удалению «граффити»

Покрытия облицовочных панелей для сооружений общественного характера являются наиболее подверженными риску быть испорченными вандалами. Одно из проявлений вандализма это нанесение надписей или рисунков, так называемых «граффити», на поверхность облицовочных панелей. Покрытию не обязательно необходимо быть устойчивым к нанесению рисунка, достаточно того, чтобы «граффити» легко поддавалось удалению без нарушения целостности покрытия или изменения цветовых характеристик.

Так как не существует ГОСТа или Технических условий, регламентирующих степень устойчивости облицовочного покрытия к нанесению или удалению «граффити», была разработана методика стойкости к удалению при использовании органического растворителя оценочной системы по 5-тибальной шкале:

5 баллов – покрытие не изменяет цветовые характеристики, причем происходит полное удаление нанесённой краски;

4 балла – не нарушает целостность покрытия, но и не удаляются все загрязнения, вследствие чего незначительно изменяется цветовой тон;

3 балла – происходит частичное удаление нанесенной краски, причем происходит значительное изменение цветовых характеристик изделия, без нарушения целостности покрытия;

2 балла – происходит частичное удаление нанесенной краски, при

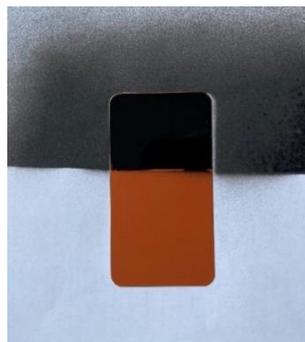
значительном изменении цветовых характеристик изделия, без нарушения целостности покрытия;

1 балл – растворитель нарушает целостность покрытия до металла.

Для определения устойчивости стеклоэмалевых покрытий и сравниваемых с ними панелей к нанесению «граффити» использовались следующие инструменты: алкидная атмосферостойкая аэрозольная краска «Deton», моющее средство «Fairy», растворитель «Сольвент», губки из поролона.



а)



б)

Рисунок 4.6 – Нанесение алкидной краски на:
а – синтезированные стеклоэмалевые покрытия; б – образец стали с полиэфировым покрытием «Velur»

Испытание проводилось следующим образом. Краска наносилась пульверизацией до получения равномерного блестящего слоя, далее она подвергалась высыханию при комнатной температуре в течение 15 минут на отлип и далее в течение 2 часа до полного высыхания, а далее в течение 48 часов до полного затвердевания (рисунок 4.6). Затем проводили удаление краски после каждого этапа высыхания:

1. Спустя 15 минут после нанесения алкидной краски на изделие, её удаление происходило сухой поролоновой губкой без применения жёсткого покрытия;

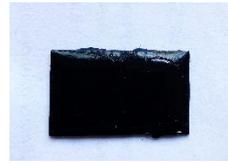
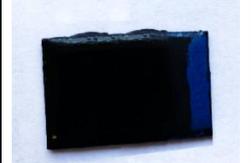
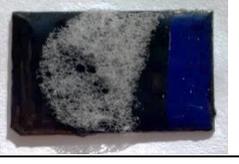
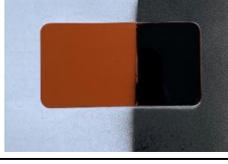
2. Спустя 2 часа после нанесения алкидной краски на изделие, её удаление происходило мокрой поролоновой губкой с моющим средством с применением жесткого покрытия в случае необходимости;

3. Спустя 48 часов после нанесения алкидной краски на изделие, её удаление происходило поролоновой губкой, вымоченной растворителем, с

применением жесткого покрытия в случае необходимости.

Процесс удаления алкидной краски на различных этапах высыхания на стеклоэмалевых покрытиях и сравниваемых покрытиях представлен в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Процесс удаления краски с испытываемых образцов

Испытуемый образец	Прошедшее время после нанесения алкидной краски			
	0 минут	15 минут, сухая губка	2 часа, губка с моющим средством	48 часов, губка с растворителем
Синтезированное покрытие Б4-60-М01				
Синтезированное покрытие П2-40-М01				
Сталь с полиэфировым покрытием «Velur»				

Сравнительный анализ Результаты данных, приведенных к методике оценочной системы по разработанной 5-ти бальной шкале, представлены на рисунке 4.7.

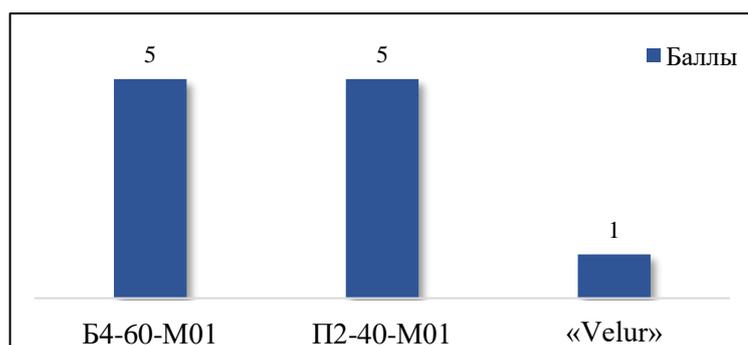


Рисунок 4.7 – Результаты полученных данных устойчивости покрытия к удалению краски

Из полученных данных видно, что синтезированные покрытия характеризуются наивысшим баллом 5 по отношению к устойчивости при удалении краски. Алкидная краска, набравшая твердость по истечению 48 часов, полностью удаляется достаточно легко с поверхности покрытий Б4-60-М01 и П2-40-

M01 с помощью растворителя, а покрытие не изменяет цветовые характеристики и ее целостность не нарушается. Панель из оцинкованной стали Grand Line с покрытием из полиэстера «Velur» характеризуется наименьшей устойчивостью, так как воздействие растворителя удалило все загрязнения вместе с полиэстровым слоем, что нарушило целостность покрытия.

4.2.3 Определение огнестойкости и светостойкости эмалевого покрытия

Способность строительных изделий сдерживать распространение огня и не поддаваться горению являются важнейшими свойствами архитектурно-строительных материалов. Сохранение необходимых эксплуатационных характеристик при высоких температурах характеризуется пределами огнестойкости. В настоящее время не существует ГОСТа и Технических условий, регламентирующих способность покрытий противостоять пожару, а имеются ГОСТы, устанавливающие огнестойкость несущих конструкций здания, а также безопасность радиостанций и радиоэлектронной аппаратуры (ГОСТ Р 50829-95).

В качестве методики исследования был использован ГОСТ Р 50829-95, согласно которому испытания необходимо проводить с помощью испытательной установки без воздушной тяги, представляющей собой горелку, способную давать голубое пламя 25 ± 2 мм, используемый газ – чистый метан, воздействие открытого огня на изделие в течение 30 секунд.

Считается, что образец выполнил испытание если:

- не произошло воспламенение образца, либо выделения токсичных веществ;
- пламя, горящие или раскаленные отколовшиеся частицы не привели к распространению огня;
- по истечению 30 секунд на нем отсутствовало свечение или пламя;
- не произошло сильное разрушение образца, оговоренное ранее.



Рисунок 4.8 – Установка для измерения температуры факела горелки

В качестве приборов для проведения испытания использовались штатив для удержания высокотемпературной платина-платинородиевой термопары (тПП), позволяющей измерять температуру до 1600 °С в окислительной атмосфере, горелка туристическая с пьезоэлектрическим розжигом, баллон с пропан-бутановой смесью (рисунок 4.8).

В качестве образцов использованы: образец со стеклоэмалевым покрытием Б4-60-М01 + Cu_2O и сталь с полиэстровым покрытием «Velur». Результаты исследований приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты проведенных испытаний на огнестойкость

Название образца	Фото образца	Время выдержки без нарушения целостности покрытия, ч:мин:с	Результат испытания
Стеклоэмалевый образец с синтезированным покрытием Б4-60-М01		00:02:43, оплавление покрытия	Пройдено. Незначительное оплавление покрытия.
Сталь с полиэстровым покрытием «Velur»		00:00:15	Пройдено. Произошло частичное сгорание полиэстрового слоя.

Из полученных данных сформировывается вывод, что синтезированные стеклоэмалевые покрытия обладают наивысшими показателями огнестойкости благодаря тугоплавким оксидам, таким как оксид кремния и диоксид титана. Сталь с полиэстровым покрытием «Velur» показало хороший результат. При длительном воздействии огня, покрытие полностью сгорает до пепла.

Для оценки изменения декоративных характеристик существуют различные стандарты – визуально (с помощью серой шкалы по ГОСТ ISO 105–A02–2013) и инструментально (оценка изменения ΔE по –

ГОСТ Р 52490–2005). Метод оценки условной светостойкости, характеризующей потерю цвета материала под воздействием солнечного света, по ГОСТ Р 52490–2005 является наиболее точным для определения изменения окраски эмалированных поверхностей панелей. В соответствии с методикой проведены измерения цветовых характеристик эмалированных покрытий до и после воздействия УФ-излучения в течение 24 часов и установлено, что условная светостойкость составляет $\Delta E \leq 0,5$. [2, 152]

4.3 Выводы

1. Для разнообразия внешнего облика зданий и сооружений в зависимости от их сферы использования была проведена разработка 9 составов эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей различных оттенков и цветов. Также, для обеспечения стабильных цветовых характеристик архитектурно-строительных панелей для облицуемых зданий и сооружений, либо для минимального различия с эталонным образцом произведена идентификация точных цветовых характеристик и их названий (для составов применен спектрофотометрический анализ с использованием аддитивной цветовой модели RGB): пастельно-бирюзовый (127; 181; 181), темный хаки (189; 183; 107), зеленый папоротник (79; 121; 76), миндаль Крайола (234; 221; 796), папоротник Крайола (135; 190; 114), нарциссово-желтый (220; 157; 0), миртовый (33; 66; 30), дынно-желтый (244; 165; 0), шафраново-желтый (248; 205; 68). Установлено, что данные покрытия имеют равномерный цветовой тон и характеризуются высокими эстетико-потребительскими и технико-эксплуатационными свойствами и могут применяться в массовом производстве для защиты различных зданий и сооружений.

2. Выявлено, что при термообработке эмалей с введенными в нее пигментами в количестве 0,5 и 2,5 %, которые находятся в виде оксидов в кристаллическом состоянии, происходит их переход в аморфный расплав, поэтому метод рентгенофазового анализа не определяет наличие кристаллических форм модификаций пигментов в структуре эмали.

3. Разработана методология проверки антивандальных качеств облицовочных панелей с различными покрытиями для оценки их устойчивости к механическому воздействию, к нанесению и последующему удалению «граффити», огнестойкости. В результате установлено, что испытываемые синтезированные покрытия Б4-60-М01 и П2-40-М01 по сравнению с образцом стали с полиэстровым покрытием «Velur» завода «Grand Line» характеризуются наилучшими показателями антивандальных свойств: твердость по Моосу – 6; удаление затвердевшей алкидной краски – 5 баллов (полное удаление без изменения свойств); огнестойкость – не поддерживает горение (оплавляется за 2,43 минуты при 1270 °С).

ГЛАВА 5 ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ АПРОБАЦИЯ СОСТАВОВ ДЛЯ АНТИВАНДАЛЬНЫХ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ С ВНЕШНИМ СТЕКЛОВИДНЫМ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ЭМАЛЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ

5.1 Оптимальные технологические параметры эмалирования стали для опытно-промышленных испытаний

На основании проведенных исследований, выявленных зависимостей, были синтезированы составы для получения покровных эмалей и отработана технология получения эмалевых покрытий для стали, позволяющая получать продукцию с достаточно высокими физико-химическими и технико-эксплуатационными свойствами. Технологическая схема производства антивандальных стальных облицовочных панелей с внешним эмалевым слоем представлена на рисунке 5.1.

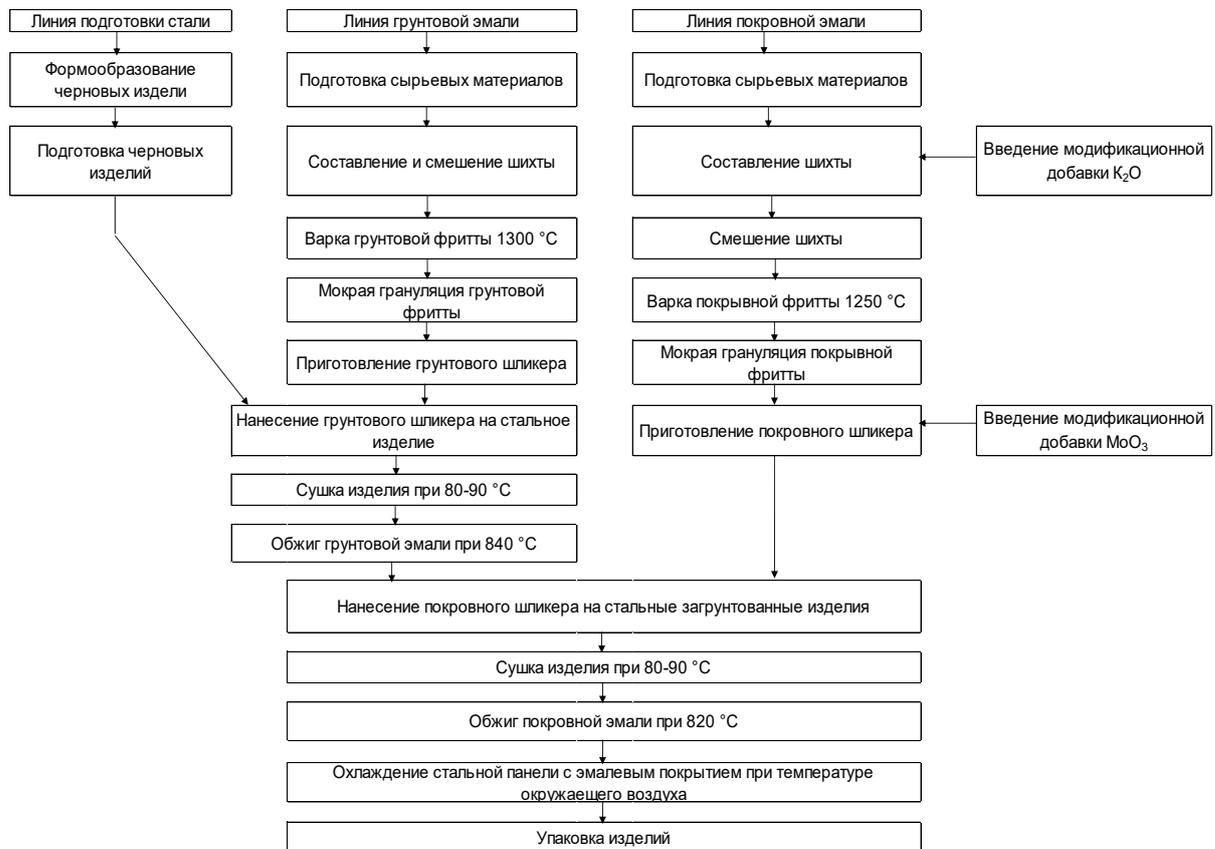


Рисунок 5.1 – Технологическая схема эмалирования стальных облицовочных панелей

На рисунке 5.1 показано, как широко применяемый в промышленности подход к изготовлению двухслойных эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей включает традиционные технологические операции, позволяющие без значительных затрат внедрить разработанную эмаль и провести реконструкцию производственной линии.

Применение разработанных эмалевых покрытий различных цветов и оттенков позволит снизить себестоимость эмалированной продукции за счет импортозамещения сырья, а именно стеклофритты, которая в настоящее время закупается российскими компаниями в таких странах, как Словения, Китай, и Италия. Это позволит производить качественную, высокотехнологичную, конкурентоспособную продукцию с высокими эстетико-потребительскими свойствами.

Далее были необходимы апробационные испытания для оценки научных и практических рекомендаций, вытекающих из диссертационной работы.

5.2 Результаты опытно-промышленных испытаний разработанных эмалевых покрытий и технология их получения

Промышленные испытания синтезированных покровных эмалей проводились в условиях производства ООО «ТД Сила Дон» (г. Ростов-на-Дону, Ростовская обл., Россия).

В условиях ООО «ТД Сила Дон» производится эмалирование стальных облицовочных панелей. В ходе испытаний изучена возможность использования разработанных покровных эмалей для обеспечения защиты и придания эстетических и потребительских свойств.

Фритты покровных эмалей были получены в условиях ООО «ТД Сила Дон» в электрической стекловаренной тигельной печи периодического действия. Режим варки эмали проводился при температуре в печи перед загрузкой 1200 °С. Общее время плавления: 2 часа при температуре 1300 °С.

Грануляция расплава стекла проводилась мокрым способом путем выливания в емкость с холодной водой. Далее производился размол фритты стеклоэмалевого покрытия в барабанной мельнице.

Комбинированный грунтовый шликер эмалевого покрытия синтезированного состава наносили на обработанный лист стали методом пульверизации. Затем изделие обжигали в печи в течение 3 минут при температуре 825 °С с нанесенным грунтовым покрытием. После этого на загрунтованный стальной лист наносили покровную эмаль и обжигали в течение 3 минут при температуре 800°С.

Результаты испытаний полученных эмалевых покрытий показали высокие физико-химические и хорошее качество эстетико-потребительских свойств: отсутствие дефектов, отличный блеск, химическую и термическую стойкость, соответствующую требованиям ГОСТ 24405–80, ГОСТ 1050–2013, ГОСТ 5639–82, ГОСТ Р 52569–2018. Разработанные покровные эмали рекомендованы к внедрению в условиях ООО «ТД Сила Дон». Результаты опытно-промышленных испытаний, а также технико-эксплуатационные показатели грунтовой и покровной эмали представлены в таблице 5.1. В таблице 5.1 приведены технико-эксплуатационные показатели покровных эмалей.

Таблица 5.1 – Сравнительные технико-эксплуатационные показатели эмалевых покрытий

Наименование характеристики	Единицы измерения	Показатели свойств эмалей			
		Б4-60-М01	ООО «ТД Сила Дон», белый	П2-40-М01	ООО «ТД Сила Дон», бесцветный
Температура размягчения	°С	458	453	465	461
Температура обжига	°С	800	800	800	800
Время обжига	мин.	3	3	3	3
Толщина покрытия	мкм	100–150	100–150	100–140	100–130
Коэффициент диффузного отражения	%	83	86	–	–
Блеск	%	71	73	78	80
Цвет	–	Белый	Белый	Бесцветный	Бесцветный
Растекаемость	мм	53	52	52	52

Продолжение таблицы 5.1

Наименование характеристики	Единицы измерения	Показатели свойств эмалей			
		Б4-60-М01	ООО «ТД Сила Дон», белый	П2-40-М01	ООО «ТД Сила Дон», бесцветный
Химическая стойкость к 4 %-ой уксусной кислоте	мг/см ²	0,12	0,12	0,12	0,12
Химическая стойкость к 10 %-ой лимонной кислоте	Показатель химической стойкости	А	А	А	А
Химическая стойкость к 15 %-ой соляной кислоте	Показатель химической стойкости	А	А	А	А
ТКЛР	10 ⁻⁷ К ⁻¹	117	112	119	120
Термостойкость	Число теплосмен	8–14	8–14	8–14	8–14

По результатам проведенных испытаний состав разработанных покровных эмалей может быть использован для изготовления стальных антивандальных облицовочных панелей с внешним эмалевым покрытием на предприятиях, которые используют в качестве основы нелегированную низкоуглеродистую сталь марки 08ЮР. Облицовочные панели с внешним эмалевым покрытием по своим свойствам полностью отвечают предъявляемым требованиям и могут использоваться для антивандальной защиты и придания эстетичных качеств архитектурно-строительных сооружений.

5.3 Выводы

1. Установлено, что применение разработанных эмалевых покрытий различных цветов и оттенков позволит снизить себестоимость эмалированной продукции за счет импортозамещения сырья, а именно стеклофритты.

2. В результате опытно-промышленной апробации составов покровных эмалей, проводившейся в условиях производства ООО «ТД Сила Дон» (г. Ростов-на-Дону, Ростовская обл., Россия), установлено, что панели с эмалевыми покрытиями по своим свойствам полностью удовлетворяют требованиям и могут использоваться для антивандальной защиты и придания эстетичных качеств архитектурно-строительных сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Установлены области и закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$, в которой могут быть синтезированы эмалевые покрытия, характеризующиеся значениями структурных показателей ψ_{B} , $f_{\text{Si,B,Al}}$, обеспечивающими формирование единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности и их заданные технологические и технико-эксплуатационные свойства и разработаны новые составы эмалевых покрытий с высокой атмосферной стойкостью, что позволяет эксплуатировать эмалированные облицовочные панели в широком температурном диапазоне (перепады температур от -30 до $+450$ °С, влажность до 99 %, солевой туман).

2. Установлены физико-химические закономерности стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ для получения эмалевых покрытий путем варьирования значений показателей связанности алюмоборокремнекислородного каркаса и установлено, что их значения должны лежать в диапазоне $\psi_{\text{B}} = 1,18-1,40$, $f_{\text{Si,B,Al}} = 0,38-0,40$ для белых и $\psi_{\text{B}} = 1,06-1,56$, $f_{\text{Si,B,Al}} = 0,46-0,48$ – для прозрачных эмалей.

3. На основании систематического исследования в стеклообразной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ разработаны 18 составов грунтовых стеклоэмалевых покрытий для обеспечения прочного сцепления в системе сталь–эмаль с варьированием соотношения тугоплавких и легкоплавких фритт. Разработан оптимальный состав комбинированного грунтового покрытия состава КГЭ-40-30-30, мас. %: SiO_2 43,1; B_2O_3 20,4; Al_2O_3 5,9; Na_2O 19,8; TiO_2 0,6; CaF_2 7,4; MnO_2 0,3; Co_2O_3 0,7; NiO 1,8 с интервалом обжига $810-860$ °С, ТКЛР $109,92 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, толщиной $0,10-0,15$ мм, прочностью сцепления 4–5 баллов и растекаемостью 61 мм.

4. В стеклообразной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_x\text{O}_y$ разработаны две серии составов покровных эмалей для защиты стальных облицовочных панелей, из которых оптимальные Б4 (белая) и П2 (прозрачная), характеризующиеся следующими свойствами: ТКЛР – $96,28; 102,73 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; растекаемость

– 47; 48 мм; 4 %-ой уксусной кислоте – класс А; ударная прочность – 0,39 (0,04) Дж (кгс·м); водостойкость – 0,50; 0,49 г/м²сут; стойкость к водяному пару – 1,30; 1,28 г/м²сут; термическая стойкость – нет дефектов после двух циклов испытания.

5. Установлена зависимость влияния количества и соотношения основных оксидов в составе эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей на их склонность к дефектообразованию и их атмосферную стойкость. Выявлено, что оптимальное соотношение стеклообразователей SiO₂/B₂O₃ для белых покровных эмалей – 3,2–3,6, для прозрачных покровных – 3,0–4,4, а соотношение модификаторов Na₂O/K₂O для белых покровных эмалей 1,6–1,9, для прозрачных покровных – 11,5–15,0, что способствует формированию более прочных связей аморфной стеклообразной структуры, обеспечивающей оптимальные вязкостные характеристики расплава.

6. Произведена модификация составов с целью предотвращения дефектов посредством изменения поверхностной активности силикатных расплавов частичной заменой R₂O оксидом калия в количестве 30 % в грунтовом покрытии Г1.4, позволяющая получать качественное комплексное грунтовое эмалевое покрытие состава КГЭ-40-30-30 облицовочных панелей в агрессивных атмосферных средах.

7. Установлены закономерности влияния комплексной модифицирующей добавки (K₂O=0,6(0,4)·R₂O и MoO₃=0,1 %), снижающей поверхностное натяжение расплавов эмалевых покрытий в процессе их формирования на загрунтованной стальной основе при обжиге, что способствует образованию высокополяризованных катионов K⁺ и комплексов анионов [MoO₄]²⁻, действие которых в поверхностном слое расплава стекла направлено на уменьшение площади его поверхности, что обеспечивает бездефектное формирование покровных эмалей.

8. Получены новые данные о физико-химических процессах, протекающих при формировании оптимальных грунтовых и покровных эмалей на стали и микро- и макроструктуры в системе сталь–эмаль, обеспечивающей прочное

сцепление субстрата и покрытия, а также установлении влияния температурно-временного режима обжига эмалевых покрытий на их структуру и свойства. В результате выполненных исследований разработаны составы и технология получения эмалевых покрытий на стальных изделиях облицовочного назначения, отличающимися высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

9. Для разнообразия внешнего облика зданий и сооружения в зависимости от их сферы использования была проведена разработка 9 составов эмалевых покрытий различных цветов и оттенков с показателями цвета RGB: пастельно-бирюзовый (127; 181; 181), темный хаки (189; 183; 107), зеленый папоротник (79; 121; 76), миндаль Крайола (234; 221; 796), папоротник Крайола (135; 190; 114), нарциссово-желтый (220; 157; 0), миртовый (33; 66; 30), дынно-желтый (244; 165; 0), шафраново-желтый (248; 205; 68) для стальных облицовочных панелей.

10. Предложена методология проверки антивандальных качеств облицовочных панелей с различными покрытиями для оценки их устойчивости к механическому воздействию, к нанесению и последующему удалению «граффити», огнестойкости. В результате установлено, что испытуемые синтезированные покрытия Б4-60-М01 и П2-40-М01 по сравнению с образцом стали с полиэстровым покрытием Velur завода «Grand Line» характеризуются наилучшими показателями антивандальных свойств: твердость по Моосу – 6 ед.; удаление затвердевшей алкидной краски – 5 баллов (полное удаление без изменения свойств); огнестойкость – не поддерживает горение (оплавляется за 2,43 минуты при 1270 °С); светостойкость – $\Delta E \leq 0,5$.

Теоретические и практические результаты диссертационной работы могут быть *рекомендованы* для внедрения на предприятиях по производству стальных облицовочных панелей в различных регионах РФ.

Перспективы дальнейших исследований связаны с разработкой технологии и изучением особенностей формирования микроструктуры и фазового

состава эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей, модифицированных комплексной добавкой, способствующей повышению атмосферной стойкости эмалевых покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современные отделочные материалы. Виды, свойства, применение: практическое руководство / Г.А. Сериков. – М.: РИПОЛ-классик, 2011. – 64 с.
2. *Рябова, А.В.* Цветные стеклоэмалевые покрытия для стальных архитектурно-строительных панелей / А.В. Рябова, В.Д. Ткаченко, А.Ю. Фанда // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. техн. науки 2023. – № 1 – С. 80–90.
3. Патент № 2345964 Российская Федерация, МПК C03C 8/02(2006.01). Фритта для цветной однослойной эмали / Е.А. Яценко, Е.Б. Земляная, В.Н. Половинкина, О.С. Красникова; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)». – № 2007112383/03; заявл. 03.04.07; опубл. 10.02.09, Бюл. № 28 – 5 с.
4. *Закалашный, А.В.* Технологические аспекты получения фритты жаростойкой эмали для защиты коррозионностойких сталей / А.В. Закалашный, В.С. Денисова, О.В. Власова, С.С. Солнцев // Труды ВИАМ. – 2021. – Т. 102, № 8. – С. 43–49.
5. *Дубовец, М.А.* Разработка составов стекол для эмалирования стали / М.А. Дубовец, О.С. Красникова, Е.А. Яценко // Сборник конкурсных работ Всероссийского смотра-конкурса научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика–2008». 17–23 ноября 2008 года, Новочеркасск. – Новочеркасск, 2008. – С. 225–227.
6. Рытчинкова, В.А. Разработка состава и технологии получения антикоррозионных эмалевых покрытий для легированных сталей / В.А. Рытчинкова, А.В. Рябова, В.А. Гузий, Е.А. Яценко // Сборник конкурсных работ Всероссийского смотра-конкурса научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика–2008». 17–23 ноября 2008 года, Новочеркасск. – Новочеркасск, 2008. – С. 248–250.
7. *Яценко, Е.А.* Синтез легкоплавких белых титановых покрытий для однослойного эмалирования стали / Е.А. Яценко, А.В. Рябова // Сборник

статей и кратких сообщений по материалам научно-технической конференции студентов и аспирантов НГТУ, посвященной 100-летию университета. – Новочеркасск, 1997. – С. 86–87.

8. *Yatsenko, E.A. One-Coat Low-Melting-Point white Vitreous Enamels for Household Gas Appliances / E.A. Yatsenko, A.V. Ryabova, A.P. Zubekhin, V.A. Guzii // Glass and Ceramics. – 1997. – Vol. 54. – No. 1–2. – P. 30–31. DOI:10.1134/S1087659611010160.*

9. *Зубехин, А.П. Физико-химические основы технологий безгрунтовых, легкоплавких стеклоэмалей и жаростойких покрытий для различных металлов и принципы создания устройств для их исследований и контроля / А.П. Зубехин, Е.А. Лазарева, Е.А. Яценко [и др.] // Научно-педагогические школы ЮРГТУ (НПИ). История. Достижения. Вклад в отечественную науку. сборник научных статей. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2007. – С. 588–606.*

10. *Рябова, А.В. Белые легкоплавкие однослойные стеклоэмалевые покрытия для стали: дис. ... к-та техн. наук / Рябова А.В. – Белгород, 1999. – 15 с.*

11. *Ryabova, A.V. Glass-Ceramic Materials and Coatings Providing Steel Household Products with the Desired Properties / A.V. Ryabova, L.V. Klimova, E.V. Filatova // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 843. – P. 189–194. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.843.189.*

12. *Рациональные способы применения стеклоэмалевых, комбинированных и керамических защитных покрытий / Ю.И. Бакалин. – Минск: БелНИИ-ИНТИ, 1985. – 40 с.*

13. *Khubaev, Alan. Modern Russian high-tech construction materials and their application in domestic construction industry (on example of metal-ceramic panels «Hardwall») / Alan Khubaev, Tembot Bidov, Alim Bzhienikov, Valeria Nesterova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. –2018. – Vol. 365. – I.3. DOI:10.1088/1757-899X/365/3/032005.*

14. *Jiming Gao. Microporosity and delamination mechanisms in thermally*

sprayed borosilicate glass coatings / Jiming Gao, Yuqing Bao, David T.Gawne // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 304. – P. 195–202. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.008.

15. *Рябова, А.В.* Технология повышения коррозионной стойкости стеклоэмалевых композиционных покрытий для металлов / А.В. Рябова, Л.В. Климова // Научные технологии и инновации. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2014. – С. 240–244.

16. *Яценко, Е.А.* Проблемы новых перспективных технологий в стеклоэмалировании / Е.А. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – Т. 129, № 1. – С. 104–105.

17. *Бедношея, В.Я.* Об особенностях разрушения безгрунтовых стеклоэмалевых покрытий при воздействии резких перепадов температуры / В.Я. Бедношея, В.М. Коваль, М.М. Кижнер [и др.] // Производство стальной эмалированной посуды / Свердловск. – 1979. – С.83–89.

18. *Kassem, A.S.* Hot water acid-resistant enamels for sheet steel / A.S. Kassem, M.Z. Mostafa, M.F. Abadir, S.A. El Sherbiny // Materials and Corrosion. 2010. – Vol. 61. – No. 1. – P. 58–63. DOI:10.1002/maco.200805230.

19. *Рябова, А.В.* Изучение формирования структуры стеклоэмалевых покрытий для стальных архитектурно-строительных панелей / А.В. Рябова, А.Ю. Фанда, В.М. Курдашов, Li Wensheng [и др.] // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки 2022. – № 2. – С. 79–87.

20. *Яценко, Е.А.* Влияние структуры и фазового состава стеклоэмалевых покрытий для защиты стальных изделий от коррозии на их свойства / Е.А. Яценко, Л.В. Климова, Е.В. Филатова, А.Ю. Величко, В.В. Хорошавина // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. Науки – 2017. – № 1. – С. 93–99.

21. *Shalygina, O.V.* No-undercoat enamels with a complex bonding catalyst for PUESTA technology / O.V. Shalygina L.L. Bragina // Glass and Ceramics. 2011. – Vol. 67. – I. 9–10. – P. 328–330. DOI:10.1007/s10717-011-9290-3

22. *Rodtsevich, S.P.* Effect of alkali metal oxides on the properties of titanium containing glass enamels / S.P. Rodtsevich, V.V. Tavgen', T.S. Minkevich. Glass

and Ceramics. – 2007. – Vol. 64. – I. 7–8. – P. 244–246. DOI:10.1007/s10717-007-0061-0.

23. *Lazutkina, O.R.* Low-Temperature Covering Enamels for Steel and Aluminum / O.R. Lazutkina, A.K. Kazak, E.A. Pushkareva, I.F. Khairislamova // Glass and Ceramics. – 2008. – Vol. 65. – I. 1–2. – P. 63–64. DOI:10.1007/S10717-008-9001-X.

24. *Stefano Rossi.* Influence of Mill Additives on Vitreous Enamel Properties / Stefano Rossi, Caterina Zanella, Ryan Sommerhuber // Materials & Design. – 2014. – Vol. 55. – P. 880–887. DOI:10.1016/j.matdes.2013.10.059.

25. *Lazutkina, O.R.* Service Parameters of Enamels for Pipes / O.R. Lazutkina, N.B. Mullagalieva, A.K. Kazak // Glass and Ceramics. – 2005. – Vol. 62. – I. 7–8 – P. 226–227. DOI: 10.1007/s10717-005-0078-1.

26. *Фанда, А.Ю.* Стальные облицовочные эмалированные панели строительного назначения / А.Ю. Фанда, А.В. Рябова // Студенческая научная весна – 2020: материалы региональной науч.-техн. конф. (конкурса науч.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., г. Новочеркасск, 13–14 мая 2020 г. / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2020. – С. 98-99.

27. *Ken Chen.* Simulating sulfuric acid dew point corrosion of enamels with different contents of silica / Ken Chen, Minghui Chen [et al.] // Corrosion Science. – 2017. – Vol. 127. – P. 201–212. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.08.012.

28. ГОСТ 24788–2001. Посуда хозяйственная стальная эмалированная. Общие технические условия = Enamelled steel kitchen utensils. General specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации метрологии от 14 марта 2002 г. № 96-ст: взамен ГОСТ 24788-81: введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2002 г. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 19 с.

29. ГОСТ 24788–2018. Посуда хозяйственная стальная эмалированная.

Общие технические условия = Enamelled steel kitchen utensils. General specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 сентября 2018 г. № 631-ст: взамен ГОСТ 24788—2001: введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2019 г. / разработан Открытым акционерным обществом «Уральский институт металлов» (ОАО «УИМ») – Москва: Стандартинформ, оформление, 2018. – 19 с.

30. ГОСТ 52569–2006. Фритты. Технические условия = Frits. Specifications: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 сентября 2006 г. № 203-ст: введен впервые: дата введения 2007-06-01 / разработан Открытым акционерным обществом «Уральский институт металлов» (ОАО «УИМ») – Москва: Стандартинформ, оформление, 2018. / разработан Открытым акционерным обществом «Уральский институт металлов» (ОАО УИМ). – Москва: Стандартинформ, 2006. – 33 с.

31. ГОСТ 24405–80. Эмали силикатные (фритты). Технические условия = Silicate enamels (flits). Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.09.80 № 4956: введен впервые: дата введения 01.07.81 / разработан и внесен Министерством черной металлургии СССР – Москва: Стандартинформ, оформление, 2018. – 19 с.

32. *Md. Abul Hossain. Vitreous Enamel Coating on Mild Steel Substrate: Characterization and Evaluation / Md. Abul Hossain, Aninda Nafis Ahmed and Md. Anwar Arfien Khan // International Journal of Scientific & Engineering Research. – 2014. – Vol. 5. – I. 2. – 821 p. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.147-149.856.*

33. *Фанда А.Ю.* Стальные облицовочные эмалированные панели строительного назначения / Фанда А.Ю., Рябова А.В. / В сборнике: Студенческая научная весна – 2020. Материалы региональной научно-технической конфе-

ренции (конкурса научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области. – Новочеркасск, 2020. – С. 98–99.

34. Ipekci, M. Development of Enamel Coatings in Accordance with Recent Regulations of Food Contact Materials / M. Ipekci, K. Benzesik, F.C. Sahin, O. Yucel // 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. – 2017. – P. 739-746. DOI:10.1007/978-3-319-51493-2_71.

35. Климова, Л.В. Стеклокристаллические белые эмалевые покрытия для стали: дис. ... к-та техн. наук / Климова Л.В. – Белгород, 2017. – 200 с.

36. Родцевич, С.П. Легкоплавкая химически стойкая эмаль для стальной посуды / С.П. Родцевич, С.Ю. Елисеев, В.В. Тавгень. // Стекло и керамика. – №1. – 2003. – С. 25–27.

37. Rozenenkova, V.A. Glass Ceramic Coatings for Protecting Steel from Interaction with Hydrogen / Rozenenkova V.A., Solntsev S.S., Grashchenkov D.V., Mironova N.A. // Glass and Ceramics. – 2015. – Vol. 88. – No. 11. – P. 40–45. DOI:10.1007/s10717-016-9804-0

38. Яценко, Е.А. Изучение влияния способа обработки поверхности стали, как фактора образования контактного слоя, на прочность сцепления системы металл-покрытие / Е.А. Яценко, Е.Б. Дзюба, Н.В. Веропаха // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – Т. 42, № 16. – С. 115–119.

39. Яценко, Е.А. Изучение влияния предварительной подготовки разнородных металлов на качество эмалевого покрытия / Е.А. Яценко // Практика противокоррозионной защиты. – 2010. – Т. 55, № 1. – С. 5–12.

40. Яценко, Е.А. Исследование влияния предварительных препаратов различных металлов на качество эмалевого покрытия / Е.А. Яценко // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – Т.1. – С. 5.

41. Металл для эмалирования / Е.И. Литвинова. – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987. – 278 с.

42. Эмалирование металлических изделий / Под общ. ред. проф. В. В. Варгина. – Москва; Ленинград: Машгиз. [Ленингр. отд-ние], 1962. – 547 с.

43. *Samiee, L.* Influence of bubble structure on adherence and chemical durability of porcelain enamel / L. Samiee, H. Sarpoolaky, A. Mirhabibi // *Materials Science, Advances in Applied.* – 2008. – Vol. 107. – I. 1. – P. 27–33. DOI:10.1179/174367607X202654.

44. *Литвинова, Е.И.* Металл для эмалирования. / Е.И. Литвинова. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1975. – 207 с.

45. *Muda, I.* Development of low carbon cold rolled steel sheets for enameling application / Muda I., Manaf A., Fergus J.W. // *Materials Science Forum.* – 2003. – Vol. 437–438. – P. 321–324. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.437-438.321.

46. Металл для производства эмалированных изделий: сайт. – 2023. – URL: <https://pandia.ru/text/80/241/61115.php> (дата обращения: 20.04.2023).

47. Технология эмалирования и оборудование эмалировочных цехов / В.И. Савченко; под ред. доц. Л.Д. Свирского. – Харьков: Металлургиздат. [Укр. отд-ние], 1961. – 387 с.

48. Общая технология силикатов: Учебник / Л.М. Сулименко. – Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2015. – 336 с.

49. *Karla Barcova.* Phase composition of steel–enamel interfaces: Effects of chemical pre-treatment / Karla Barcova, M. Mashlan, Radek Zboril, Jan Filip / *Surface and Coatings Technology.* – 2006. – Vol. 201. – I. 3–4. – P. 1836–1844. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.015.

50. Технический анализ и контроль производства стекла и изделий из него: Учеб. пособие для техникумов пром-сти строит. материалов / П. Д. Саркисов, А. С. Агарков. – Москва: Стройиздат, 1976. – 222 с.

51. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / А. Г. Ткачев, А. С. Кушнарев, А.Я. Козьярский; под ред. А. П. Зубехина; Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск: НГТУ, 1993. – 107 с.

52. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий / Б.Г. Абрамович, В. Л. Гольдштейн. – Москва: Энергия, 1977. – 255 с.

53. Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие для студен-

тов вузов, обучающихся по спец. «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый [и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2003. – 486 с.

54. Технология волокнистых материалов и покрытий: учеб.- ТЗ8 метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 06 «Технология стекла и ситаллов» / сост.: Л. Ф. Папко. – Минск: БГТУ, 2014. – 83 с.

55. *Рябова, А.В.* Проблемы синтеза белой покровной стеклоэмали для стальных изделий с высоким показателем белизны / Рябова А.В., Величко А.Ю., Климова Л.В. // Научно-техническая конференция и выставка инновационных проектов, выполненных вузами и научными организациями Южного федерального округа в рамках участия в реализации федеральных целевых программ и внепрограммных мероприятий, заказчиком которых является Минобрнауки России. – 2014. – С. 260–263.

56. *Еськова, Т.В.* Особенности синтеза белых стеклокристаллических покрытий для стальных изделий / Т.В. Еськова, Я.А. Филиппенкова, А.В. Рябова // Студенческая научная весна – 2014. Материалы региональной научно-технической конференции (конкурса научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области. – Новочеркасск, 2014. – С. 176–177.

57. *Яценко, Е.А.* Исследование спектрофотометрических характеристик белых стеклокристаллических эмалевых покрытий / Яценко Е.А., Рябова А.В., Климова Л.В. [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2016. – Т. 43, № 4. – С. 20.

58. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. / Петцольд А., Пешманн Г. – М.: Металлургия, 1990. – 576 с.

59. *Рябова, А.В.* Особенности кристаллизации белых титаносодержащих стеклоэмалей / А.В. Рябова, А.Ю. Величко, В.В. Хорошавина, Л.В. Климова // Национальная ассоциация ученых: ежемесячный науч. журн. – 2015. – № 3 (8),

ч. 3. – С. 114–117.

60. *Рябова, А.В.* Особенности кристаллизации белых декоративных эмалевых покрытий для цветных и благородных металлов / А.В. Рябова, Л.В. Климова, Е.И. Онипко // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов. Материалы X международной научно-практической конференции вузов России. – 2018. – С. 191–197.

61. *Емельянов, А.Ю.* Разработка силикатных композиций для художественных эмалей: диссертация ... кандидата технических наук: 17.00.06 / С.-Петербург. гос. ун-т технологии и дизайна. – Санкт-Петербург, 2013. – 190 с.

62. Физическая химия в технологии художественной обработки материалов: Учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Технология худож. обраб. Материалов» направления подгот. дипломированных специалистов «Технология худож. обраб. Материалов» / С. П. Голованова; М-во образования Рос. Федерации. Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (Новочеркас. политехн. ин-т). – Новочеркасск: Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (Новочеркас. политехн. ин-т), 2002. – 116 с.

63. Введение в физику минералов / А.С. Марфунин. – М.: Недра, 1974. – 324 с.

64. *Яценко, Е.А.* Изучения механизма окрашивания стеклоэмалей катионами переходных элементов / Е.А. Яценко, Е.Б. Земляная, О.С. Красникова // Студенческая научная весна – 2005. Сборник научных трудов аспирантов и студентов ЮРГТУ (НПИ). редакционная коллегия: Е.А. Яценко (ответственный редактор), Е.А. Таланова, М.А. Житникова, Д.В. Гринченков, О.А. Кравченко, Ю.И. Разоренов, В.П. Попов. – Новочеркасск, 2005. – С. 123–124.

65. Химическая технология эмалевых покрытий: учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ / А.В. Рябова, Е.А. Яценко / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2022. – 68 с.

66. *Sharun, V.* Study on Developments in Protection Coating Techniques for

Steel / V. Sharun, M. Rajasekaran, S. Suresh Kumar [et al.] Advanced Hybrid Composites for Engineering Applications. – 2022. – No. 2022. – 10 P. DOI:10.1155/2022/2843043.

67. А. с. 1073335 СССР: МПКЗ С 23 D 5/02 Способ эмалирования стальных изделий / Ю.И. Бакалин, В.И. Гусев, А.И. Курилов; заявитель Специализированное проектно-конструкторское бюро Всесоюзного производственного объединения «Союзспецремэнерго», Брестский инженерно-строительный институт; дата публ.: 1984.02.15. – 3 с.

68. Физико-химические методы исследования в химии и технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / А.П. Зубехин, Е.А. Яценко, А.С. Деева, В.А. Смолий // Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2014. – 234 с.

69. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.П. Зубехин, В.И. Страхов, В.Г. Чеховский. – СПб.: Синтез, 1995. – 190 с.

70. *Земляная, Е.Б.* Разработка составов и технологии грунтовых и однослойных эмалей для стали с использованием глиноземсодержащего отхода: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2005. – 177 с.

71. *Рябова, А.В.* Функциональные композиционные стеклоэмалевые покрытия для защиты стальных изделий / А.В. Рябова, В.В. Хорошавина, М.В. Давитян // Пром-Инжиниринг. труды международной научно-технической конференции. ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет). – 2015. – С. 141–145.

72. Методы и аппаратура для исследования и контроля свойств эмалей и покрытий / Горбатенко В.Е., Кричевский Ю.И., Ефимова Л.К. [и др.] // Защитные высокотемпературные покрытия: Тр. 5-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Сост. 12–16 мая 1970.– Л.: Наука, 1972. – С. 348–353.

73. ГОСТ 23695-94. Приборы санитарно-технические стальные эмалиро-

ванные. Технические условия = Enamelled steel sanitary appliances. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: ПРИНЯТ Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации и техническому нормированию в строительстве (МНТКС) 17 марта 1994 г.: замен ГОСТ 23695–79, ГОСТ 24843–81: дата введения 1995-01-01 / разработан Научно-исследовательским институтом санитарной техники (НИИсантехники) Российской Федерации – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1995. – 28 с.

74. Яценко, Е.А. Применение спектроскопических методов исследования для определения свойств стеклоэмалевых покрытий // Е.А. Яценко, Е.Б. Земляная, В.Н. Половинкина, О.С. Красникова // Практика противокоррозионной защиты. 2007. – Т. 46, № 4. – С. 46–51.

75. Yatsenko, E.A. Monolayer White Low-Melting Glass Enamel Coatings for Domestic Gas Appliances / E.A. Yatsenko, A.V. Ryabova, A.P. Zubekhin, V.A. Guzij // Glass and Ceramics. – 1997. – No. 1. – P. 29–30.

76. Филатова, Е.В. Современная технология использования модели измерения цвета RGB художественных стеклоэмалевых покрытий для металлов / Е.В. Филатова, А.В. Рябова // Технология художественной обработки материалов. Сборник трудов XVIII Всероссийской научно-практической конференции и смотра-конкурса творческих работ студентов, аспирантов и преподавателей по направлению. Костромской государственный технологический университет; под редакцией С.И. Галанина. – 2015. – С. 243–246.

77. Кристаллография и минералогия / Н.А. Торопов, Л.Н. Булак– Л.: Стройиздат. – 1972. – 496с.

78. Рябова, А.В. Система оценки белизны белых стеклокристаллических эмалевых покрытий для цветных и благородных металлов / А.В. Рябова, Л.В. Климова, Д.Н. Волохова // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов. Материалы X международной научно-практической конференции вузов России. – 2018. – С. 185–191.

79. Микроскопический анализ состава и качества силикатных изделий:

Метод. указ. к лаб. работам. – Новочеркасск: НПИ, 1986. – 23с.

80. *Васильев, Е.К.* Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К. Васильев, Н.С. Нахнасон. – Новосибирск: Наука, 1986. – 59с.

81. Рентгеноструктурный анализ / Л.И. Миркин – М.: Наука, 1996. – 328с.

82. *Рябова, А.В.* Ресурсосберегающие технологии эмалирования стальных изделий [Электронный ресурс] / А.В. Рябова, А.Ю. Величко, М.В. Давитян, В.В. Хорошавина // Фундаментальные и прикладные науки сегодня: материалы VII Междунар. науч.-практ. конф. (21–22 декабря 2015 г.). – Северный Чарльстон, США, 2015. – Т. 2. – С. 73–79. – Режим доступа: <http://today.science-publish.ru/maket2.pdf>.

83. Патент № 2453512 Российская Федерация, МПК С03С 8/06 (2006.01). Защитное стеклокристаллическое покрытие для стали / Красникова О.С., Яценко Е.А., Смолий В.А., Рябова А.В., Косарев А.А., Грушко И.С., Копица В.В.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)». – № 2010144249/03; заявл. 28.10.10; опубл. 20.06.12, Бюл. № 17.

84. Патент № 2141458 Российская Федерация, МПК С03С 8/08(2006.01). Однослойная легкоплавкая эмаль для стали 0,8 кп / Рябова А.В., Яценко Е.А., Гузий В.А., Зубехин А.П., Егоров В.Д., Литвинов Н.П., Левченко Г.Г.; заявитель и патентообладатель Новочеркасский государственный технический университет. – № 98107694/03; заявл. 21.04.1998; опубл. 20.11.1999.

85. *Zubekhin, A.P.* Development of a Glass Matrix Composition for Single-Layer white Low-Melting Enamel for Steel / A.P. Zubekhin, V.A. Guzii, A.V. Ryabova [et al.] // Glass and Ceramics. – 1999. – Vol. 56. – No. 9–10. – P. 298–299.

86. *Яценко, Е.А.* Научные основы ресурсосберегающей технологии однослойных стеклокомпозиционных функциональных покрытий для металлов: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Яценко Елена Альфредовна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. технол. ин-т]. – Санкт-Петербург, 2012. – 38 с.

87. Яценко, Е.А. Научные основы ресурсосберегающей технологии однослойных стеклокомпозиционных функциональных покрытий для металлов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.11 / Яценко Елена Альфредовна; – Новочеркасск, 2012. – 352 с.

88. Yatsenko, E.A. Specific Features of the Resource-Saving Technology of Functional Single-Layer Composite Enamel Coatings for Steel / E.A. Yatsenko // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 37. – I. 1. – P. 41–50. DOI:10.1134/S1087659611010160.

89. 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.

90. Kamila Hrabovská. Vitreous Enamel Coating on Steel Substrates / Kamila Hrabovská, Jitka Podjuklová, Karla Barčová, Lenka Dobrovodská, Katerina Pelikánová // Solid State Phenomena. – 2009. – Vol. 147–149. – P. 856–860. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.147-149.856.

91. Рябова, А.В. Ресурсосберегающая технология белых стеклоэмалевых покрытий для стали / А.В. Рябова, В.А. Гузий, Е.В. Филатова // Строительство–98. Тезисы докладов. Ростовский государственный строительный университет, Институт строительных технологий и материалов. – 1998. – С. 170–171.

92. Klimova, L.V. Crystallization Peculiarities of White Glass-Enamel Coatings for Steel Products / L.V. Klimova, A.V. Ryabova, A.Y. Fanda // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Vol. 945. – P. 665-669. DOI: 10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.945.665

93. Yatsenko, E.A. Syn-thensis and Investigation of White Glass-Ceramic Enamel Coatings for Steel Products / E.A. Yatsenko, L.V. Klimova, E.V. Filatova, A.Y. Velichko // Glass Physics and Chemistry. – 2017. – Vol. 43. – No. 1. – P. 34–42. DOI:10.1134/S1087659617010138

94. Власова, О.В. Высокотемпературное антиокислительное покрытие на основе алюмоборосиликатной композиции и модифицирующих добавок

для защиты углерод-керамических композиционных материалов / О.В. Власова, В.С. Денисова, С.В. Гаврилов, С.С. Солнцев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – № 8. – С. 16–23.

95. Яценко, Е.А. Стекла для получения белых покровных стеклокристаллических покрытий для стальных изделий / Е.А. Яценко, А.В. Рябова, А.Ю. Величко [и др.] // Стеклопрогресс – XXI: сб. докл. 8-й Междунар. конф. (17–20 мая 2016 г. Саратов). – г. Саратов, 2016. – С. 202–206.

96. Ryabova, A.V. Glass Enamel Monolayer Coating for the Protection of Steel Articles Against Corrosion / A.V. Ryabova, E.A. Yatsenko, A.Y. Fanda // Glass Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 45. – No. 1. – P. 82–84. DOI:10.1134/S1087659619010085.

97. А. с. 1248977 СССР: МПК4 С 03 С 8/12 Эмаль / Ю. И. Бакалин [и др.]; заявитель Брестский инженерно-строительный институт; дата публ.: 1986.08.07. – 2 с.

98. А. с. 1416460 СССР: МПК4 С 03 С 8/02 Фритта для получения эмалевого покрытия / Ю. И. Бакалин, В. М. Добрунова, Г. Г. Близнюк; заявитель Брестский инженерно-строительный институт; дата публ.: 1988.08.15. – 2 с.

99. Yatsenko, E.A. Effect of P₂O₅ Addition on Li₂TiO₃ Crystallization with Opacification of white Single-Layer Glass Enamel Coatings / Е.А. Яценко // Glass and Ceramics. – 2011. – Vol. 67. – No. 11–12. – P. 390–392. DOI:10.1007/s10717-011-9307-y.

100. Стекольное сырье России. / О.В. Парюшкина, Н.А. Мамина, Н.А. Панкова, Г.М. Матвеев – М.: Силинформ, 1995. – 84 с.

101. Kühn W., Geu D., Garbe R. Verlag Technik, 1987, 184 p.

102. Технология стекла: пер. с нем. / Н. А. Шаеффер, К. Х. Хойзнер; ред. Н. И. Минько. – Кишинев: СТИ-Print, 1998. – 280 с.

103. А.с. 713834 СССР. Эмаль / Ахметчет Ж.Н., Матяш А.Я., Шинкарева К.А. МКИ СОЗС. Оpubл. Б. И. № 8, 1980.

104. Щелочные титаносиликатные стекла для белых стеклоэмалей с по-

вышенной коррозионной стойкостью / В.В. Тавгень, С.П. Родцевич, Т.С. Минкевич // Стекло и керамика. – № 7. – 2007. – С.31–33.

105. *Ryabova, A.V.* Development of Compositions of New Enamel Coatings with Various Operational and Decorative Properties to Protect Steel Architectural and Construction Panels / A.V. Ryabova, A.Y. Fanda, E.A. Yatsenko, Ming-Gin Lee // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Vol. 1037. – P. 684-692. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.1037.684

106. *Lupescu, M.B.* Electron spectroscopy studies of the steel/enamel interface / M.B. Lupescu, M. Zaharescu, A. Andrei // Materials Science and Engineering. – 1997. – A 232. – P. 73–79.

107. *Яценко, Е.А.* Взаимное влияние компонентов белых однослойных стеклоэмалей на механизм глушения / Е.А. Яценко // Стекло и керамика. – 2009. – № 11. – С. 30–33.

108. *Рябова, А.В.* Влияние сырьевых материалов на стеклообразование и кристаллизацию белых эмалевых покрытий для стальных изделий / А.В. Рябова // Результаты исследований–2015. Материалы I Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – 2015. – С. 104–106.

109. *Малинина, Г.А.* Исследование влияния оксидных добавок на свойства жаростойкого стеклокристаллического покрытия / Г.А. Малинина, В.С. Денисова, Ст.С. Солнцев, М.Л. Ваганова // Труды ВИАМ. – 2021. – Т. 99, № 5. – С. 87–95.

110. *Рябова, А.В.* Синтез стеклокристаллических покрытий для стальных облицовочных панелей / А.В. Рябова, А.Ю. Фанда // Результаты исследований – 2020: материалы V Национальной конф. профессорско-преподавательского состава и научных работников (г. Новочеркасск, 15 мая 2020 г.). – г. Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2020. – С. 153–156.

111. *Pask, J. A.* Chemical reactions and adherence of glass-metal interfaces / J. A. Pask // PEI Technology. – 1971. – P. 1–6. DOI:10.1016/s0109-

5641(86)80063-x.

112. *Samiee, L.* Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel / L. Samiee, H. Sarpoolaky, A. Mirhabibi // *Material Science and Engineering A.* – 2006. – Vol. 458. – I. 1 – P. 88–95. DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.108.

113. *Isiksacan, O.* Substrate-Enamel Interface Relation and Impact on Quality of Enamel / O. Isiksacan, O. Yucel, A. Yesilcubuk. // *TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition.* – 2015. – P. 1523–1530. DOI:10.1007/978-3-319-48127-2_181.

114. *Mervet, S.* Process and composition for forming an adherent paint or vitreous enamel coating on steel / Mervet S., BoulosBruce, F. Caswell // *Patent USA*, no. 60/130,100, 1999.

115. *Ni, Y.R.* Effect of rare earth on glass formation and thermal expansion of boroaluminasilicate glass / Ni, Y.R., Lu, C.H., Zhang, Y // *Chinese Rare Earths.* – 2006. – Vol. 27. – I. 1. – P. 83–86.

116. *Fuh-Sheng Shieu.* Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel / Fuh-Sheng Shieu, Kuen-Chang Lin, Jen-Chyang Wong // *Ceramics International.* – 1999. – Vol. 25. – I. 1. – P. 27–34. DOI:10.1016/S0272-8842(97)00080-1.

117. Пат. 2668595 Российская Федерация МПК C03C 8/06 Стеклоэмалевое покрытие для стальных изделий / Рябова А.В., Хорошавина В.В., Климова Л.В., Величко А.Ю.; заявитель и патентообладатель Рябова А.В., Хорошавина В.В. – № 2016149705; заявл. 16.12.2016; опубл. 18.06.2018, Бюл. №17 – 6 с.

118. *Özge Işıksaçan1.* Vitreous Enamel Coating Surface Defects and Evaluation of the Causes / Özge Işıksaçan1, Prof. Dr. Onuralp Yücel1, Dr. Alper Yeşilçubuk // *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology.* – 2018. – Vol. 5. – I. 5. – P. 6–11. DOI:10.17148/IARJSET.2018.5526.

119. *Collins, M. A.* Atlas of Enamel Defects / Institute of Vitreous Enamellers, 1995, 85 p.

120. Пат. 2630518 Российская Федерация МПК С03С 8/08 Белое стеклоэмалевое покрытие для стали / Рябова А.В., Климова Л.В., Филатова Е.В., Величко А.Ю.; заявитель и патентообладатель Рябова А.В., Климова Л.В., Филатова Е.В., Величко А.Ю. – № 2015151758; заявл. 02.12.2015; опубл. 11.09.2017, Бюл. № 26 – 6 с.

121. *Рябова, А.В.* Разработка метода повышения эксплуатационных свойств стеклоэмалевых покрытий для стали / А.В. Рябова, Т.А. Еськова, Н.С. Карандашова [и др.] // Стекло и керамика. – 2014. – № 9. – С. 32–35.

122. *Родцевич, С.П.* Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титансодержащих стекол / С.П. Родцевич, В.В.Тавгень, Т.С. Минкевич // Стекло и керамика. – №7. – 2007– С.25–27.

123. *Минько, Н.И.* Вода в структуре щелочесиликатных стекол / Н.И. Минько, В.М. Нарцев, Р.В. Лавров // Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов: материалы научной конференции. – 2016. – С. 114–118.

124. *Минько, Н.И.* Гидроксильные группы в структуре силикатного стекла / Н.И. Минько, О.А. Добринская, М.В. Добринский // Научные технологии и инновации. Сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова – 2019. – С. 104–108.

125. *Медведев, Е.Ф.* Фактор связности структуры как критерий, определяющий водородную проницаемость стекол / Е.Ф. Медведев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – № 11 (55). – С. 145–148.

126. *Онищук, В.И.* Стеклообразование стекол в системе материалов кварцевый песок – колеманит – сода / В.И. Онищук, Н.Ф. Жерновая, Е.Ю. Скурятина, А.В. Мариева // Стекло и керамика. – 2018. – № Т.91, № 9. – С. 3–8.

127. *Баньковская, И.Б.* Стеклообразование в бор- и кремнийсодержащих

композициях: кинетика и термодинамика / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, А.Н. Николаев // Функциональные стекла и стеклообразные материалы: синтез. структура. свойства. GLASSPSCHOOL (Санкт-Петербург, 03–07 октября 2022 г.). – Санкт-Петербург, 2022. – С. 12–13.

128. *Онищук, В.И.* Легкоплавкая нефритованная глазурь в системе материалов «кварцевый песок – улексит – сода – полевошпатовый концентрат» / В.И. Онищук, С.В. Агеева, Е.А. Дороганов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова – 2021. – № 9 – С. 87–96.

129. *Онищук, В.И.* Фазовое разделение в боросиликатных стеклах, синтезированных в системе материалов сода-колеманит-кварцевый песок / В.И. Онищук, Е.Ю. Скурятин, Н.Ф. Жерновая, А.В. Мариева // Стекло и керамика. – 2019. – № 9. – С. 3–8.

130. *Medvedev, E.F.* Connectivity of glass structure. oxygen number / E.F. Medvedev, N.I. Min'Ko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – P. 32–38. DOI:10.1088/1757-899X/327/3/032038.

131. Гайков, А.В. Методы и комплексы программ для расчета и оптимизации свойств и составов промышленных стекол: диссертация ... кандидата технических наук: 05.13.18 / С.-Петерб. гос. технол. ин-т. – Санкт-Петербург, 2001. – 20 с.

132. Гулюян, Ю.А. Поверхностные явления в технологии стекла / Ю.А. Гулюян // Стекло и керамика. – 2006. – Т. 79, № 5. – С. 10–18.

133. Защитно-декоративные покрытия для керамики, стекла и искусственных каменных безобжиговых материалов: учебное пособие. / Ю.А. Щепочкина, В.С. Лесовик, В.М. Воронцов, В.С. Бессмертный. – СПб.: Издательство «Лань», 2016. – 100 с.

134. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат., 1983 – 432 с.

135. *Ryabova, A.V.* Coatings and Enamels: Development of a Method for Improving the Performance Properties of Glass-Enamel Coatings for Steel / Ryabova

A.V., Es'Kova T.A., Karandashova N.S. [et al.] // *Glass and Ceramics*. – 2015. – Vol. 71. – I. 9–10. – P. 327–329. DOI:10.1007/s10717-015-9680-z.

136. *Рябова, А.В.* Исследование влияния корректирующих добавок в шликерную суспензию на технико-эксплуатационные свойства стекломале-вых покрытий / А.В. Рябова, Е.А. Яценко, Л.В. Климова, А.Ю. Фанда // *Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. техн. науки* – 2019. – № 4. – С. 43–49.

137. *Химия стекла* / А.А. Аппен – Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1970. – 351 с.

138. *Jiang, Y. F.* Study on Composition Design of Enamel Coating and Its Resistance to Active Metal Vapor Corrosion / Y. F. Jiang, H. Y. Li, J. Chen, X. Q. Shi & Y. X. Zhu // *Proceedings of the 23rd Pacific Basin Nuclear Conference*. – 2023. – Vol. 1. – P. 412–423. DOI:10.1007/978-981-99-1023-6_36.

139. *Хамидулин, Я.А.* Атмосферостойкие органосиликатные покрытия для эксплуатации в условиях тропического климата / Я.А. Хамидулин, В.И. Вошиков, Л.Н. Красильникова [и др.]. // *Неделя науки–2023. Сборник тезисов XIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) в рамках мероприятий 2023 года по проведению в Российской Федерации Десятилетия науки и технологий (Санкт-Петербург, 11–13 апреля 2023 г.)* – Санкт-Петербург, 2023. – С. 248.

140. *Akdağ, F.* Emaye Okulu Ders Notları / F. Akdağ // *II. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*. – 2011. – Vol. 11. – P. 236–244.

141. *Красникова, О.С.* Кристаллохимическая сущность формирования однослойного эмалевого покрытия на стали / О.С. Красникова, Е.А. Яценко, Е.Б. Земляная // *Студенческая научная весна* – 2008. материалы Межрегиональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Южного федерального округа. – Новочеркасск, 2008. – С. 347–348.

142. *Yatsenko, E.A.* Physicochemical Processes of Formation of One-Layer Silicate Coatings on Steel / E.A. Yatsenko, E.B. Zemlyanaya // *Glass Physics and Chemistry*. – 2009. – Vol. 35. – No. 1. – P. 94–101.

DOI:10.1134/S1087659609010143.

143. *Ryabova, A.V.* Functional Protective Coatings for Steel Architectural Construction Panels / A.V. Ryabova, A.Y. Fanda, S.V. Trofimov // MATEC Web of Conferences. – 2021: International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE 2021). – Sevastopol, 2021. – Vol. 346. – P. 1–8. DOI.org/10.1051/mateconf /202134602041. URL: https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2021/15/mateconf_icmtmte2021_02041.pdf.

144. *Guzii, V.A.* Formation Mechanism and Adhesive Strength of White Single-Layer Low-Melting Enamels on Steel / Guzii V.A., Zubekhin A.P., Ryabova A.V. [et al.] // Glass and Ceramics. – 1999. – Vol. 56. – No. 9–10. – P. 300–301.

145. Макроструктура стеклоэмалевых покрытий / Ю.И. Бакалин. – Минск: Издательство БГУ, 1978. – 124 с.

146. *Бакалин, Ю.И.* Исследование в области формирования макроструктуры стеклоэмалевых покрытий: (05.17.11): Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д-ра техн. наук. / Бакалин Ю.И. – Л., 1979. – 43 с.

147. *Яценко, Е.А.* Фазовый состав и структура контактного слоя системы «металл-силикатное покрытие» / Е.А. Яценко // Ростов-на-Дону, 2007.

148. *Фанда, А.Ю.* Определение и исследование цветовых характеристик эмалевых покрытий / А.Ю. Фанда // Лучшая научная статья 2017: сб. ст. XIV Междунар. науч.-практ. конкурса, (г. Пенза, 25 дек. 2017 г.). – г. Пенза, 2017. – С. 18–20.

149. *Красильникова, Л.Н.* Исследование цветовых характеристик органосиликатных покрытий с различными пигментами в условиях морского тропического климата / Л.Н. Красильникова, Ю.Н. Макарова, В.А. Михалев [и др.]. // Физика и химия стекла – 2021. – Т. 47, № 6 – С. 689–695.

150. *Yatsenko, E.A.* Colorimetric Characteristics of Colored Single-Coat Enamels / Yatsenko E.A., Krasnikova O.S., Zemlyanaya E.B., Romanova V.N. // Glass and Ceramics. – 2007. – Vol. 64. – No. 9–10. – P. 313–315. DOI: 10.1007/s10717-007-0079-3.

151. *Величко, А.Ю.* Рентгенофазный анализ (РФА) белого стеклокристаллического эмалевого покрытия / А.Ю. Величко, К.А. Фанда, А.В. Рябова // Интеллектуальный и научный потенциал XXI века: сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф. (г. Казань, 20 дек. 2016 г.). – г. Казань, 2016. – Ч. 4. – С. 44–46.

152. *Величко, А.Ю.* Система CIE Lab для оценки оттенков белых стеклокристаллических эмалевых покрытий / А.Ю. Величко, К.А. Фанда, А.В. Рябова // Интеллектуальный и научный потенциал XXI века: сб. ст. Междунар. науч.-практ.-конф. (г. Казань, 20 дек. 2016 г.). – г. Казань, 2016. – Ч. 4. – С. 42–44.

Приложение

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

по производству

ООО «ТД СИЛА ДОН»

Алещенко Н.П.



«20» мая 2021 г.

АКТ

о проведении испытаний стекломалевого покрытия для стальных архитектурных панелей, разработанного на кафедре "Общая химия и технология силикатов" Южно-российского государственного политехнического университета (Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова (ОХ и ТС ЮРГПУ (НПИ)), в условиях ООО «ТД СИЛА ДОН».

Настоящий акт составлен в том, что в условиях ООО «ТД СИЛА ДОН» были проведены промышленные испытания грунтового и покровного стекломалевого покрытия для эмалирования стальных архитектурно-строительных панелей.

Испытания проводили по следующей схеме:

1. Фритту для грунтового и покровного стекломалевого покрытия, разработанную в системе $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - P_2O_5 - F$, варили в камерной электрической печи при температуре 1250...1300 °С в течении 30 мин. Фриттование осуществлялось резким охлаждением в воде с последующей сушкой при температуре 80...100 °С.
2. Фритту измельчали в фарфоровых барабанах на валковой мельнице с добавками на помол сверх 100 % массы фритты, %: огнеупорная глина – 4,0, поташ - 0,01, вода - 40. Помол контролировали седиментационным методом и вели до тонины 18...20 ед. по сосуду Лисенко.
3. Полученную шликерную суспензию с влажностью 40 % после "старения" (24 часа), наносили методом пульверизации на предварительно обработанную поверхность стального загрунтованного изделия (сталь марки 08 кп). Обработку поверхности металла проводили по следующей схеме:
 - химическое обезжиривание в растворе при 60...80 °С в течение 10 минут с последующей промывкой в горячей воде;

- химическое травление в растворе соляной кислоты в течении 10 минут с последующей промывкой в воде;

- химическая нейтрализация (пассивация) в растворе при температуре 20 °С в течение 10 минут.

- сушка нагретым воздухом при температуре 120 °С.

4. После нанесения покровного шликера осуществляли сушку изделия при температуре 70...100 °С в течение 10 минут и подвергали обжигу в конвейерной электрической печи в интервале температур 760...800 °С с выдержкой 3 минуты. Толщина стеклоэмалевого покрытия составляла 0,30...0,35 мм.

5. Синтезированная фритта и полученное на её основе стеклоэмалево покрытие на стальных архитектурно-строительных панелях подвергались испытаниям в соответствии с требованиями ГОСТа Р 52569-2006.

5.1 Полученная фритта проверялась на соответствие требованиям к фриттам, предназначенным для получения эмалевых покрытий на стальных архитектурно-строительных панелях.

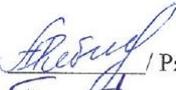
5.2 Стеклоэмалево покрытие подвергалось испытанию на химическую и абразивную стойкость, в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52569-2006 п. 5.2.

5.3 Внешний вид эмалевого покрытия оценивался в соответствии с требованиями ГОСТ 24788 (ГОСТ Р 52569-2006 п. 5.2.2.1), коэффициент яркости покрытия составил более 75%.

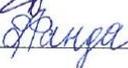
5.4 Оценивались параметры покровного эмалевого покрытия, такие как огнестойкость, устойчивость к царапанию и несение рисунков и надписей аэрозольной краской, спектрофотометрические характеристики цвета.

5.5 Определены ударная прочность, коррозионная стойкость, и отсутствие пористости при общей толщине эмалевого покрытия на стальной поверхности не менее 0,20 мм в соответствии с требованиями ГОСТ 24788 (ГОСТ Р 52569-2006 п. 5.2.2.4).

ОТ КАФЕДРЫ ОХ и ТС

доцент, к.т.н.  /Рябова А.В./

магистрант  /Трофимов С.В./

аспирант  /Фанда А.Ю./

От ООО «ТД СИЛА ДОН»

Главный технолог  /Молодцов С.Г./

Главный энергетик  /Кошкидько В.И./