

Г.И. МИРОНОВА, аспирант, НТУ «ХПИ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ СТЕКЛОФРИТТ И ЗАЩИТНЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ БАКОВ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЕЙ

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

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

Введение. водостойкость в общем случае – способность материалов сохранять свои эксплуатационные свойства при длительном воздействии воды и водяного пара. В случае защитных стеклоэмалевых покрытий для водонагревательной аппаратуры водостойкость является одним из основных эксплуатационных свойств. Мерой водостойкости стеклоэмалевых покрытий является удельная потеря массы после испытаний, выраженная в г/м². Как и другие эксплуатационные характеристики защитных покрытий для водонагревательной аппаратуры, водостойкость регламентируется нормами европейского стандарта DIN 4753 «Водонагреватели и системы водяного отопления питьевой и технической воды. Защита от водной коррозии путем эмалирования», и должна составлять $\leq 8,5$ г/м² после 2 циклов непрерывного кипячения образцов в течение 504 часов. Такие жесткие нормы по водостойкости покрытий предъявляются только к оборудованию, рабочая поверхность которых подвергается непрерывному воздействию водно-паровой среды в условиях переменных температур от 10 до 95 °С и давлении до 6 атмосфер.

© Г.И. Миронова. 2014

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

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

Экспериментальная часть.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

m – масса навески измельченного стекла, г.

Окончательным результатом испытаний является среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Проведение испытания состоит из следующих этапов:

1) Приготовление экспериментальных проб стекла путем его измельчения до прохождения через набор сит с размером ячеек 1,000 и 0,500 мм с последующим измельчением крупной части в ступке и просеивания проб через сито с размером ячеек 0,315 мм.

2) Отбор 3-х навесок по 2,000 г в мерные колбы вместимостью 50 см^3 с добавлением дистиллированной воды до метки.

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

4) Добавление дистиллированной воды, перемешивание, осаждения стекла.

5) Отбор из каждой колбы по 25 см³ прозрачного раствора в конические колбы вместимостью 100 см³, добавление 0,1 см³ раствора метилового красного и титрование 0,01 н раствором HCl до перехода окраски индикатора от желтой к красно-оранжевой. Определение окончания титрования совпадением цветовых оттенков 25 см³ буферного раствора с 0,1 см³ индикатора и титруемого раствора.

Водостойкость экспериментальных стекол оценивали по расходу 0,01 н. раствора HCl при титровании V , см³·г⁻¹.

В результате испытания водостойкости модельных стеклофритт установлено, что наилучшими показателями характеризовались составы МС 3 и МС 4, на титрование анализируемых растворов которых пошло минимальное количество 0,01-% соляной кислоты – 1,1 и 1,3 см³·г⁻¹ соответственно, что свидетельствует о более высокой стойкости к воде по сравнению с остальными образцами, а именно на 50–60%. В соответствии с ГОСТ 10134.1–82 экспериментальные составы модельных стекол МС 3 и МС 4 соответствуют III классу водостойкости, а остальные – IV классу – таблица 2.

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

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

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

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

Таблица 2. Водостойкость и химстойкость экспериментальных фритт и покрытий

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

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

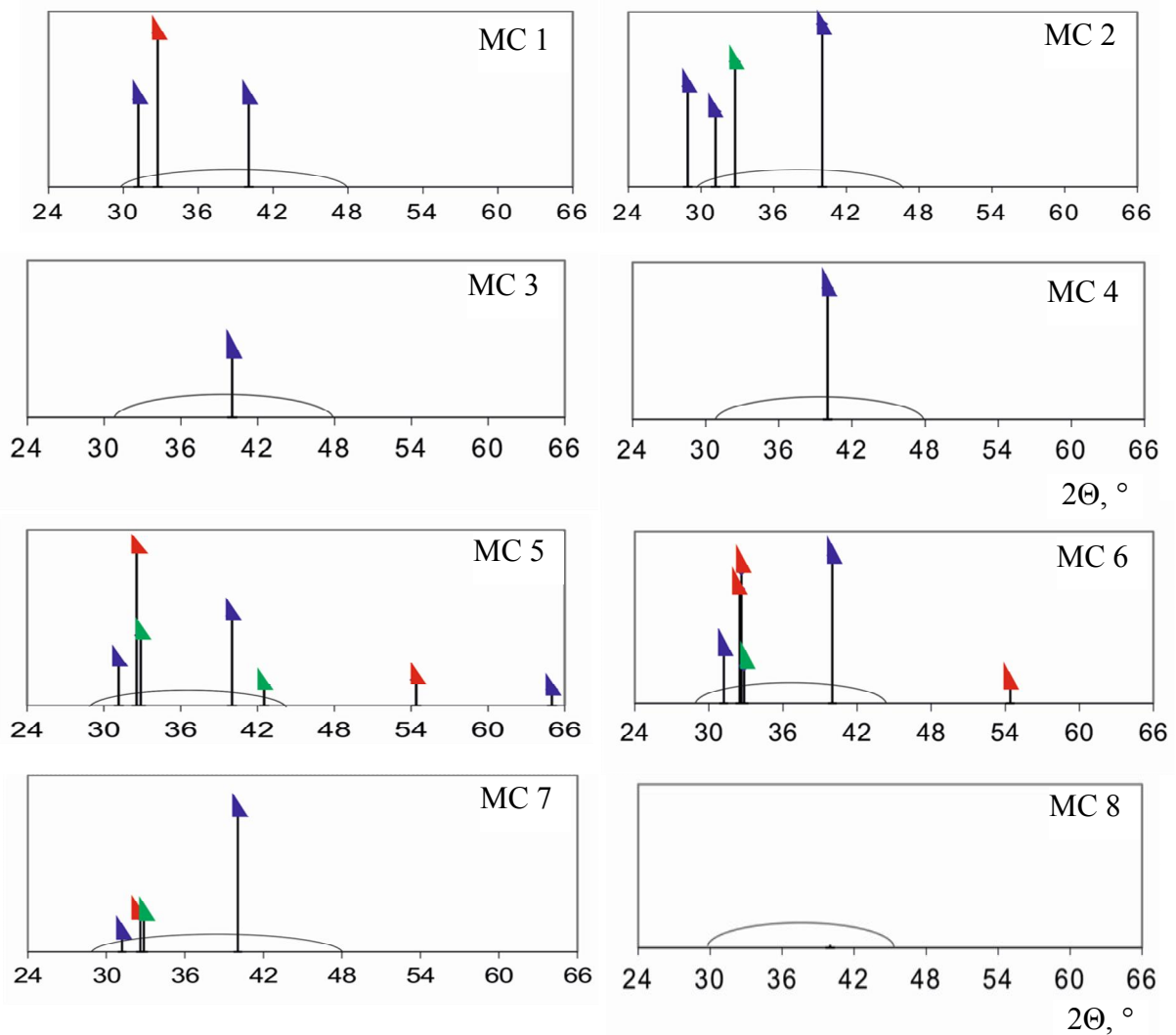


Рис. 1. Рентгенограмма серии МС : ▲ – SiO₂ кварц, ▲ – SiO₂ кристобалит низкотемпературный; ▲ – SiO₂ кристобалит высокотемпературный

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

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

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

Поступила в редколлегию 14.04.14

УДК 666.21

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

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

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

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

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