

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, *О.В. БАБІЧ*, аспірант,
Р.М. ВОРОЖБІЯН, магістрант, НТУ «ХП»

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ БЕЗБОРНИХ АПАТИТОВИХ ПОКРИВНИХ ЕМАЛЕЙ

В статті досліджено особливості кристалізації безборних апатитових покривних емалей в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик склоемалевих покриттів необхідною умовою є забезпечення дрібнодисперсної кристалізації фосфатів кальцію при співвідношенні $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ та вмісті TiO_2 7 мас. %.

The features of nonboron apatite cover enamels in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ system were researched in the paper. It was determined that the essential condition to the provision of high performance properties is the fine crystallization of calcium phosphates under the ratio of $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ and 7 wt. % content of TiO_2 .

Вступ. Розвиток емалювального виробництва пов'язаний з підвищенням якості та конкурентоспроможності емалевих покриттів, тому у світовій архітектурно-будівельній індустрії все більш широкого використання при виготовленні сталевих панелей набувають хімічностійкі апатитові склоемалеві покриття.

На сьогоднішній час при виробництві архітектурно-будівельних деталей використовують білі і пастельні титанові емалі, які характеризуються високою водо- та кислотостійкістю внаслідок кристалізації оксиду титану у формі рутилу або анатазу [1]. Для забезпечення високого ступеня знепрозорення та хімічної стійкості вміст TiO_2 повинен складати від 15 до 25 мас. % в залежності від вмісту оксиду кремнію та лужних оксидів. Високий вміст оксиду титану призводить до суттєвого підвищення вартості фрити [2].

Вищезазначене вище викликає цікавість до розробки апатитових емалей, які успішно протидіють агресивним середовищам. Висока білизна, інтенсивність знепрозорення та хімічна стійкість досягається кристалізацією в даних емалях фосфатів кальцію з вмістом оксиду кальцію лише до 10 – 15 мас. %, що і позначається на зниженні вартості фрити.

Ефективність застосування апатитових емалей також суттєва з позицій енергозбереження, оскільки температура варки кальційфосфатних емалей

складає 1280 – 1320 °С, на відміну від титанових емалей, які мають температуру варки 1350 °С.

Однак апатитові емалі є більш чутливими до технологічних факторів, аніж титанові емалі і характеризуються різким зростанням в'язкості в інтервалі склування, вузьким інтервалом формування та високою температурою верхньої межі кристалізації, що суттєво впливає на якість склопокриття. Окрім цього, процес кристалізації апатитових емалей є більш складним, а коливання температур при випалі виробів призводить до виділення різних кристалів, які надають покриттю різні властивості.

Метою даної роботи є вивчення особливостей кристалізації апатитових емалей в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ та її вплив на хімічну стійкість та естетико-декоративні характеристики.

Методика експерименту. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-3М», термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey, [3]. Водостійкість дослідних покриттів визначали за ДСТУ 3-1747-98 [4]. Кислотостійкість дослідних покриттів визначали пробою прямою за ДОСТ 24405-80 [5].

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі для синтезу модельних стекел (АП) для одержання апатитових емалей в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ було обрано 6 складів з постійним вмістом R_2O і варійованим вмістом SiO_2 від 50 до 54 мас. %, Na_2O від 14 до 20 мас. %, K_2O від 3 до 3 мас. %, Al_2O_3 від 4 до 8 мас. %, TiO_2 від 2 до 7 мас. %, CaO від 7 до 12 мас. %, P_2O_5 від 6 до 8 мас. %, причому співвідношення $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ варіювалось від 1 до 2. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1300 °С в корундових тиглях з наступною грануляцією розплаву у воді.

Здатність апатитових емалей до кристалізації, як після варіння, так і після випалу є визначальною при одержанні покриттів з високими технологічними властивостями. Кристалізаційна здатність даних емалей залежить від структурних характеристик (f_{Si} – ступеня зв'язаності кремнекисневого каркасу, $\psi_{\text{Al}} = \text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$) та вмісту і співвідношення фазоутворюючих оксидів CaO та P_2O_5 .

За даними рентгенофазового аналізу (РФА) дослідні стекла АП-1 – АП-6 після варіння є знепрозореними і характеризуються різними кристалічними фазами та їх інтенсивністю.

Так, стекла АП-1 та АП-2 характеризуються наявністю натрійкальційфосфатів внаслідок високого вмісту лужних оксидів. Зниження вмісту R_2O в склі АП-3 та реалізація співвідношення $CaO / P_2O_5 = 1,66$, призводить до інтенсивної кристалізації гідроксіапатиту. Введення до складу стекол АП-4 криоліту сприяє зниженню кристалізаційної здатності та виділенню у якості основної фази $Na_2Ca(PO_4)F$. Скло АП-6 характеризується наявністю, окрім $Na_2Ca(PO_4)F$ незначною кількістю кварцу, CaF_2 та $Ca_5(PO_4)F$.

Для визначення характеру фазових перетворень, які протікають при термообробці було проведено диференційно-термічний аналіз (ДТА). Термограма скла АП-1 має незначну величину окресленої площі ендотермічного ефекту, яка передує екзотермічному ефекту кристалізації при $760\text{ }^\circ\text{C}$ та характеризує незначну кількість кристалічних зародків, які утворюються в процесі термообробки. Плавність кривої ДТА від температури 800 до $840\text{ }^\circ\text{C}$ свідчить про незначну кристалізацію в результаті якої утворюються крупні кристали (рисунок).

Термограма скла АП 4 характеризується чітким піком при температурі $760\text{ }^\circ\text{C}$, що вказує на інтенсивну кристалізацію в області цієї температури. В області температур 800 до $840\text{ }^\circ\text{C}$ крива ДТА має більш пологий характер, наслідком якого є укрупнення кристалів.

Внаслідок зменшення кількості оксиду алюмінію та збільшенню оксиду титану в склі АП-6 призводить зміщення піку екзотермічного ефекту до $760\text{ }^\circ\text{C}$, та дрібнодисперсної кристалізації в процесі термообробки.

Інтенсивна кристалізація стекол АП-3, АП-5 після варіння призводить до укрупнення кристалів та матовості поверхні покриттів на основі даних стекол в процесі випалу. Зниження кристалізаційної здатності призводить до дрібнодисперсної кристалізації в результаті якої одержуємо при термообробці напівматову АП-1, АП-2, АП-4 та блискучу поверхню АП-6.

Хімічна стійкість дослідних покриттів, як і кристалізаційна здатність визначається головним чином їх складом модельних стекол, а також хімічною стійкістю кристалічних фаз, які утворюються. Так, введення до складу модельних стекол CaO , Al_2O_3 та TiO_2 та покриттів на їх основі, як правило підвищує їх водо- та кислотостійкість.

Загальне зниження кислотостійкості для безборних емалей АП-1 та АП-5 пов'язане з кристалізацією фаз, які є нестійкими до дії кислот. Підвищення вмісту TiO_2 до 7 мас. % за рахунок Al_2O_3 та CaO в покритті АП-6

призводить до зростання кислотостійкості до класу А та характеризується показником водостійкості 10 г/м^2

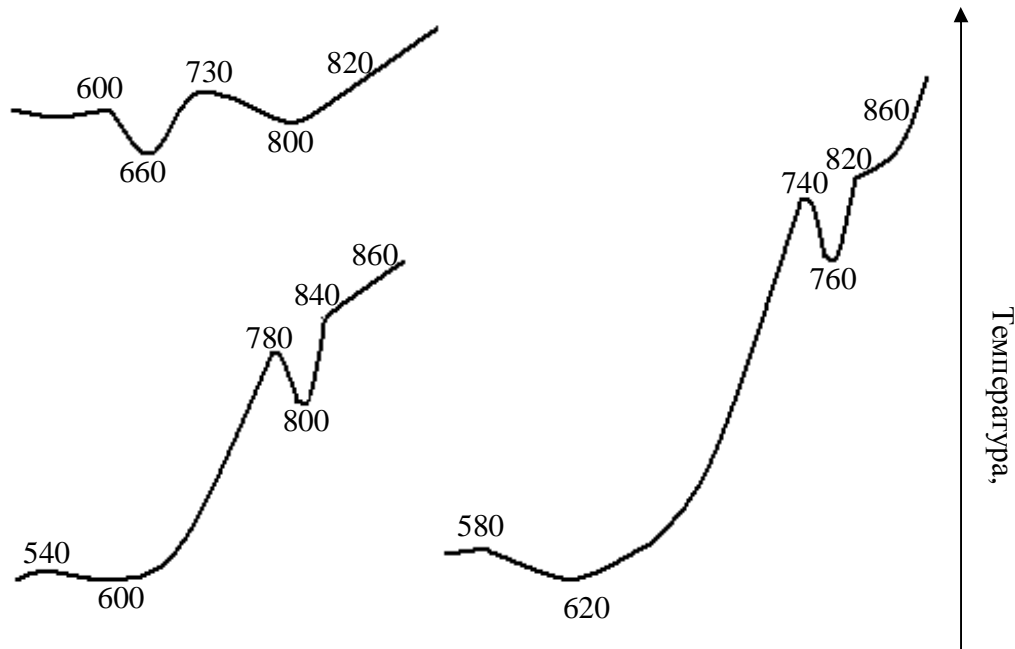


Рисунок – Термограми дослідних стекол

Висновки. Отже, для високих експлуатаційних характеристик безборних апатитових емалей таких як, блиску 80 %, водостійкості 10 г/м^2 , кислотостійкості класу А, необхідною умовою є забезпечення дрібнодисперсної кристалізації фосфатів кальцію після варіння при співвідношенні $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ та вмісті TiO_2 7 мас. %.

Список літератури: 1. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с. 2. Пат. 73896 Україна, МКВ⁷ С 03 С 8/02; 8/08; 8/12; 8/20. Безборна титанова емаль / Я.І. Білий, Н.А. Мінакова, С.М. Пономарчук (Україна). – № 20040705232; заявл. 01.07.2004; опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9. 3. Павлушкин Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М.: Издательство литературы по строительству, 1970. – 509 с. 4. Покрытие склоемалеві та склокристалічні. Методи випробувань на корозійну стійкість в кислотах та лугах (ISO 2722: 1997): ДСТУ 3-1747-98. – К.: Держспоживстандарт України, 1998. – 123 с. – (Національні стандарти України). 5. Эмали силикатные (фритты). Технические условия: ГОСТ 24405-80. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 14 с.

Надійшла до редколегії 23.10.09