

очисних споруд з рекомендаціями по удосконаленню їх роботи / *М.Д. Волошин, А.В. Іванченко, І.М. Корнієнко* // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: IV Міжнародної наук.-практ. Конф.: зб. статей. – Х.: УкрНДІЕП Райдер, 2008. – С. 309 – 314. **4.** *Делалио А.* Утилізація осадков городских сточных вод / [*А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович та ін.*] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 458 – 464. **5.** *Гюнтер Л.И.* Метантенки / *Л.И. Гюнтер, Л.Л. Гольдфарб.* – М.: Стройиздат, 1991. – 128 с. **6.** *Шевчук В.Я.* Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини / *В.Я. Шевчук, К.О. Чеботько, В.М. Разгуляев.* – К.: Вища школа, 2001. – 203 с. **7.** *Воробьева Л. А.* Теория и практика химического анализа почв / *Л.А. Воробьева.* – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

*Надійшла до редколегії 13.05.11*

УДК 666.293.5

**О.В. ШАЛЫГИНА**, канд. техн. наук, научн. сотродн., НТУ «ХПИ»,  
**Л.Л. БРАГИНА**, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**Г.И. МИРОНОВА**, аспирант, НТУ «ХПИ»,  
**Г.К. ВОРОНОВ**, канд. техн. наук, научн. сотродн., НТУ «ХПИ».

## **РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ**

В статті розглянуто проблеми одержання захисних склоемалевих покриттів на внутрішніх сталевих баках водонагрівачів із підвищеними показниками термічної та хімічної стійкості. В результаті проведених досліджень розроблено емалеве покриття, яке характеризується високою термостійкістю. Встановлена конкурентоздатність та перспективність промислового використання синтезованих складів хімічно та термічно стійких склоемалей в порівнянні з імпортними аналогами.

В статье рассмотрены проблемы получения защитных покрытий на внутренних стальных баках водонагревателей с повышенными показателями термической и химической стойкости. В результате проведенных исследований разработано эмалевое покрытие, которое характеризуется высокой термостойкостью. Установлена конкурентоспособность и перспективность промышленного использования синтезированных составов химически и термически стойких стеклоэмалей по сравнению с импортными аналогами.

In the article the problems of receipt of sheeting are considered on the internal steel tanks of waterheaters with the enhanceable indexes of thermal and chemical firmness. As a result of the conducted researches enamel coverage which is characterized a high heat-resistance is developed. A competitiveness and perspective of the industrial use of the synthesized compositions is set chemically and thermally proof enamel as compared to the imported analogues.

Использование защитных стеклоэмалевых покрытий при производстве нагревательной аппаратуры, в частности стальных баков электроводонагревателей, обусловлено целым комплексом их преимуществ по сравнению с другими покрытиями. Это, прежде всего, высокая коррозионная, термо- и водостойкость при различных режимах эксплуатации оборудования в сочетании с экологичностью и безвредностью для организма человека.

Покрытия стальных внутренних баков водонагревателей должны выполнять свои защитные функции в агрессивной водно-паровой среде при постоянной смене температур от ~ 10 до 95 °С и повышенном давлении внутри бака до 6 атмосфер. Поэтому для обеспечения долговечной и надежной работы оборудования к защитным стеклоэмалевым покрытиям для внутренних баков водонагревателей предъявляются требования, отвечающие европейским стандартам (табл. 1) [1].

Таблица 1

Требования к свойствам защитных стеклоэмалевых покрытий для водонагревательной аппаратуры

№	Свойство покрытия	Показатели свойств
1	Прочность на удар	(10 Н) – ISO 2723
2	Толщина покрытия	0,15 – 0,5 мм
3	Химическая стойкость: - кислотостойкость - водостойкость	Выдержка в 10-% лимонной кислоте – 1 час (класс АА) Кипячение 504 часа – потери массы max 3,5 г/м <sup>2</sup> (DIN 4753/3)
4	Термостойкость	5 циклов нагрев до 200 °С с охлаждением в холодной воде (DIN 4753/3, ISO 2747, 2723)
5	Физиологический контроль	водная вытяжка из эмали не должна содержать свинца и кадмия

Цель данной работы заключалась в разработке составов термически стойких стеклоэмалевых покрытий для защиты внутренней поверхности стальных баков электроводонагревателей (ЭВН). Учитывая условия службы и требования к защитным покрытиям внутренних баков ЭВН определяющей характеристикой разрабатываемых покрытий является термическая и химическая стойкость

Термическая стойкость стеклоэмалевых покрытий на стальной основе характеризуется способностью данной композиции выдерживать одно- или многократные перепады температур без разрушения. Возникающие в процессе охлаждения растягивающие напряжения, действующие на поверхность-

ный слой, могут превышать реальный предел прочности покрытия, что вызовет его разрушение. Термостойкость тем выше, чем выше предел прочности и коэффициент температуропроводности и чем ниже модуль упругости и коэффициент термического расширения (ТКЛР)  $\alpha$ .

Термостойкость эмалевого покрытия зависит не только от вышеуказанных свойств эмали, но и от ряда других факторов, а в первую очередь от сочетания показателей ТКЛР стеклоэмали и стали – разность значений коэффициентов термического расширения эмали и металла должна быть минимальной.

При больших различиях ТКЛР стеклоэмали и металла в эмалевом покрытии всегда возникают дефекты.

Если  $\alpha_3 > \alpha_m$ , то при охлаждении эмаль сокращается быстрее, чем металл. Так как стеклоэмалевый слой и металл представляют собой прочно соединенную систему, то металл будет противодействовать сокращению эмали. При этом в слое эмали возникают растягивающие напряжения, которые при превышении предела прочности эмалевого покрытия на растяжение будут вызывать появление в нем трещин. Если коэффициент расширения металлической основы намного ниже, чем стеклоэмали, то покрытие будет сжиматься медленнее, чем металл, что приведет к появлению сколов в результате напряжений сжатия.

Прочность стеклоэмали как и стекла на сжатие почти в 15 – 20 раз больше, чем на растяжение, поэтому при разработке составов стеклоэмалевых покрытий нужно стремиться, чтобы коэффициент расширения эмали был немного меньше, чем у металла.

Как известно, ТКЛР малоуглеродистой эмалировочной стали находится в пределах  $110 - 140 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Грунтовые стеклоэмали для стали типичных составов характеризуются значениями  $\alpha_3$  ( $80 - 103 \cdot 10^{-7}$ ) град<sup>-1</sup> [2, 3].

В связи с поставленной целью работы необходимо синтезировать стеклоэмалевое покрытие, имеющее значения  $\alpha_3$  в пределах  $100 - 120 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>.

Величина коэффициента расширения определяется химическим составом. Наибольшее влияние на величину  $\alpha_3$  имеют щелочные оксиды: чем больше их содержание в эмали, тем выше значение  $\alpha_3$ .

Выполнение поставленной задачи усложнялось тем, что при введении щелочных оксидов повышается значение ТКЛР, но резко снижается химическая стойкость стеклоэмалевого покрытия, что является недопустимым для данного типа изделий.

Учитывая вышеизложенное, для синтеза эмалей была выбрана система  $Me_2O - MeO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  – основа химически и термически стойких стеклоэмалевых покрытий, где  $Me_2O$  – суммарное содержание щелочных оксидов  $Na_2O + K_2O$ ;  $MeO$  – суммарное содержание щелочноземельных оксидов  $CaO + BaO$ . Стеклообразователями в экспериментальных составах стеклоэмалевых покрытий являются  $SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3$ . В качестве модификаторов вводили оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, фторсодержащие компоненты, комплексный активатор сцепления, содержащий  $CoO, CuO, MnO_2, Fe_2O_3$ . Модификаторы в составе стеклоэмалевого покрытия регулируют плавкостные характеристики и реакционную способность расплава, а также отвечают за сцепление защитного покрытия со стальной основой.

На основе выбранной системы были синтезированы 6 экспериментальных составов химически и термически стойких безгрунтовых стеклоэмалей серии  $B_n$ , где  $n$  – порядковый номер состава. С применением аддитивной методики расчета и аддитивных факторов Аппена [4] были установлены значения ТКЛР экспериментальных составов стеклоэмалей (табл. 2).

Таблица 2

Значения ТКЛР экспериментальных стеклоэмалей

Значения ТКЛР	Марка стеклоэмали			
	Б-3	Б-4	Б-5	Б-6
Расчетные, $\alpha$ , град <sup>-1</sup>	101,11	103,39	101,34	104,95
Экспериментальные, $\alpha$ , град <sup>-1</sup>	$105,56 \cdot 10^{-7}$	$105 \cdot 10^{-7}$	$103,2 \cdot 10^{-7}$	$112 \cdot 10^{-7}$

Варку экспериментальных фритт серии  $B_n$  производили в корундовых тиглях в электрической лабораторной печи с карбид-кремниевыми нагревателями. Температурный интервал варки составил от 1280 °С до 1350 °С с изотермической выдержкой 15 мин. при максимальной температуре.

Готовность расплава определяли пробой на нить. Вытянутая из расплава нить должна быть гладкой и не содержать пузырьков и посторонних включений. Готовый расплав гранулировали в воду. Полученные стеклофритты высушивали, после чего приготавливали порошок с размерами частиц от 10 до 100 мкм. Экспериментальное определение ТКЛР разработанных стеклоэмалей проводили по стандартной методике [5]: определяли относительное удлинение экспериментального образца при повышении температуры от 20 °С до момента начала размягчения. По установленным значениям относительного удлинения рассчитывали  $\alpha$  экспериментальных составов – табл. 2.

Графическая зависимость относительного удлинения образцов экспериментальных стеклоэмалей от температуры характеризует плавное изменение объемов эмали при нагреве (рисунок). Полученные значения  $\alpha_3$  (табл. 2) находятся в заданном интервале ТКЛР  $100 - 120 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>, что является необходимым условием высокой термостойкости покрытий. Термостойкость разработанных защитных стеклоэмалевых покрытий и для сравнения импортных аналогов определяли методом теплосмен в режиме 20 – 200 – 20 °С (нагрев – резкое охлаждение).

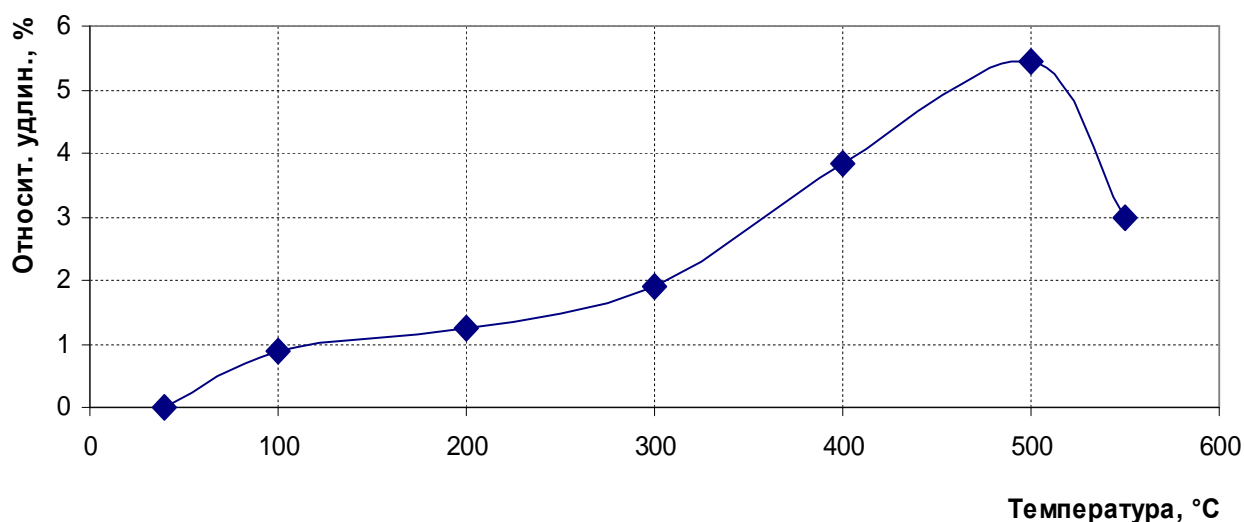


Рисунок – Кривая термического расширения образца экспериментальной стеклоэмали Б-6

Экспериментальные образцы покрытий получали по порошковой электростатической технологии ROESTA. Порошок наносили на образцы размером 100 × 100 мм из малоуглеродистой стали марки 08кп толщиной 1,5 мм.

Покрытия обжигали при температуре 840 – 860 °С в течение 6 мин. Толщина готового покрытия составляет 180 – 250 мкм. Разработанные покрытия выдерживали более 5 термоциклов, что соответствует требованиям европейских стандартов DIN 4753/3 (табл. 3).

Таблица 3

Термостойкость разработанных эмалевых покрытий серии Б<sub>н</sub> и импортных аналогов

Марка эмали	Термоциклы 20 – 200 – 15 °С				
	1	2	3	4	5
«Colorobbia»	+	+	+	откол	-
«Ferro»	+	+	+	+	+
«Mefrit»	+	+	откол	-	-
Б <sub>н</sub>	+	+	+	+	+

## **Выводы**

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о конкурентоспособности и перспективности применения синтезированных нами составов стеклоэмалевых покрытий серии Б<sub>n</sub> по сравнению с импортными аналогами. Разработанные покрытия, получаемые по энергоресурсосберегающей технологии POESTA, являются однофриттными и отличаются отсутствием дорогостоящих компонентов, в отличие от импортных аналогов.

*Список литературы:* 1. Quality requirements of European enamel authority. – [2-th edition]. – Hagen: DEV, 2004. – 138 p. 2. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной. – Х.: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с. 3. Петцольд А. Эмаль и эмалирование / А. Петцольд, Г. Пешман. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с. 4. Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: Химия, 1970. – 352 с. 5. Горбатенко В.Е. Методы и средства исследований и контроля в стеклоэмалировании / В.Е. Горбатенко, В.А. Гузий, А.П. Зубехин. – Новочеркасск: НГТУ, 1995. – 170 с.

УДК 544.344.4

**В.В. ДЕЙНЕКА**, канд. техн. наук, ассистент, НТУ «ХПИ»,  
**А.М. КОРОГОДСЬКА**, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПИ»,  
**Г.М. ШАБАНОВА**, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**С.М. ЛОГВИНКОВ**, докт. техн. наук., ст. наук. співроб., НТУ «ХПИ»,  
**О.В. ПИЛИПЧАТИН**, магістр, НТУ «ХПИ»

## **ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ CaO – BaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>**

Термодинамічно доведено імовірність утворення основних клінкерних фаз цементів, які отримуються на основі силікатів та феритів кальцію і барію. На основі розрахунків вивчено процес спряження основних реакцій та доведено утворення фаз клінкеру, визначених за рентгенофазовим методом аналізу. Обґрунтовано застосування методу кристалізації з розплаву для отримання кальційбарієвих феросилікатних цементів.

Термодинамічною доказана можливість утворення основних клінкерних фаз цементів, получаемых на основе силикатов и ферритов кальция и бария. На основе расчетов изучен процесс сопряжения основных реакций и доказано образование фаз клинкера, определенных рентгенографическим методом анализа. Обосновано использование метода кристаллизации из расплава для получения кальцийбариевых ферросиликатных цементов.