

**Я.А. ПОКРОЕВА, Л.Л. БРАГИНА**, докт. техн. наук,  
**Г.К. ВОРОНОВ**, канд. техн. наук, **О.В. ШАЛЫГИНА**, канд. техн. наук,  
**О.В. САВВОВА**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков

## **ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СУХИХ ГОТОВЫХ СМЕСЕЙ ТИПА "PREMIX" ДЛЯ ШЛИКЕРНОГО ЭМАЛИРОВАНИЯ**

В статті розглянути особливості отримання сухих готових сумішей типу «Premix» для шликерного емалювання сталевих виробів з мало вуглецевих сталей. Досліджено вплив дефлокулюючої добавки – ксантанової камеді на технологічні та реологічні властивості шликерів, а також на якість покриття.

In article features of dry ready mixes «Premix» type reception for slip enamelling of low carbon steels are considered. Influence of deflocculant additives - xantan gum on technological and rheological properties of slips, and also on coatings quality is investigated.

**Введение.** В Украине многими заводами производителями стальной эмалированной продукции освоено применение сухих тонкодисперсных порошков для шликерного эмалирования, так называемых порошков Ready to use (RTU), или Premix [1].

Применение такого вида смесей позволяет исключить на предприятии помольное отделение, а также отделение для хранения шликеров и заправочных средств.

Известны два способа изготовления сухих смесей для шликерного эмалирования [2]: сухим помолом всех составляющих (фритты, глинистых компонентов, тугоплавких наполнителей, органических и неорганических стабилизаторов суспензии) либо мокрым помолом тех же компонентов с последующей сушкой полученного шликера.

Одной из областей эмалирования, где широко применяются рассматриваемые смеси, является производство электроводонагревателей (ЭВН) [3].

При традиционном мокром измельчении определяющую роль в получении шликера играет вода, которая оказывает сложное воздействие на коллоидно-химические процессы в системе дисперсная фаза – дисперсионная среда. Протекают такие процессы, как адсорбция, ионный обмен, на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой (ДЭС), которые определяют взаимодействие жидкой и твердой фаз и обеспечивают соответствующую

шие качественные характеристики шликера. Свойства шликера определяются дефлокуляцией твердой фазы, выражающейся в том, что теряется способность образовывать сгустки слипшихся частиц или флокул, приводящая к появлению конгломератов. В этом случае частицы эмалевой фритты находятся в дефлокулированном состоянии (отделены друг от друга жидкостью), шликер приобретает устойчивость и хорошие технологические свойства [4]. После помола шликер подвергают старению в течение 24 – 48 часов, основное назначение которого состоит в стабилизации свойств шликера. При этом продолжаются процессы разрушения поверхности зерен эмали, дальнейшее коллоидное раздробление и набухание глины и бентонита, сопровождающееся адсорбцией ионов на поверхности частиц [5]. Все эти процессы, интенсивно идущие в первые дни после помола, с течением времени замедляются. В смеси «Premix» воду добавляют за 6 – 12 часов перед нанесением на изделие. В этом случае адсорбция, ионный обмен, образование ДЭС начинают происходить только после перемешивания с ней. Для ускорения приготовления шликера и улучшения его технологических свойств в смеси «Premix» добавляют добавки, способствующие дефлокуляции частиц – поверхностно-активные и высокомолекулярные вещества [2, 4].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы явилась установка влияния дефлокулирующих добавок и способа получения шликеров из сухих смесей на реологические свойства этих шликеров и соответствующих эмалевых покрытий.

**Материалы и методика эксперимента.** В качестве добавки, улучшающей дефлокуляцию частиц, использовали ксантановую камедь [4]. В качестве стеклокомпонета использовали безгрунтовую химически стойкую стеклоэмаль на основе системы  $R_2O - RO - Al_2O_3 - ZrO_2 - B_2O_3 - SiO_2$ , где  $R_2O$  – оксиды натрия и калия,  $RO$  – оксид кальция.

Тугоплавкими наполнителями явились кварцевый песок и  $ZrSiO_4$ .

Как стабилизаторы суспензий были использованы Часов-ярская глина Ч-0, бентонит и аэросил, как электролит – нитрит натрия.

Состав исследуемой сухой смеси (масс. ч.): фритта – 100; песок кварцевый – 15; циркон – 5; аэросил – 5; глина Ч-0 – 6; бентонит 0,1; нитрит натрия  $NaNO_2$  – 0,05; бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  – 0,2; карбонат магния  $MgCO_3$  – 0,1.

Смеси готовили в лабораторной шаровой мельнице сухим помолом.

Смеси считались готовыми при остатке 3 % от массы сухого порошка на сите № 015. Затем сухие смеси тщательно перемешивали с 40 масс. ч. воды

до образования однородной суспензии и выдерживали в течение 12 ч. Одновременно изучали шликер полученный традиционным способом из исходной смеси композиции указанного выше состава с добавлением воды 40 масс. ч.

Определение вязкости полученных шликеров осуществляли на ротационном вискозиметре Брукфильда по методике [8].

Для определения седиментационной устойчивости эмалевых шликеров 100 мл суспензии наливали в мерный стакан и выдерживали в течение 24 ч.

После определения высоты светлого слоя воды, полученного после выдержки, рассчитывали устойчивость шликера по формуле:

$$У = [(Н - h)/Н] \cdot 100 \%$$

где  $У$  – устойчивость, %;  $Н$  – общая высота шликера в сосуде, мм;  $h$  – высота светлого слоя отстоявшейся воды, мм.

Качество полученных покрытий оценивали по блеску, наличию пор, сколов, пузырей визуальным способом, кислотостойкости по ISO 2722 и прочности сцепления по ISO 2723.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Важнейшей реологической характеристикой эмалевых шликеров является вязкость. Эмалевые шликеры относятся к так называемым структурированным системам, для которых характерно наличие неньютоновской, или структурной вязкости.

Согласно Л.Д. Свирскому [6], эмалевые шликеры с удовлетворительными реологическими свойствами при нанесении на изделия сложной формы должны обладать структурной вязкостью  $\eta$  в пределах 0,1 – 0,2 Па·с.

При этом следует принимать во внимание критическую скорость  $v_{кр}$  – предельную скорость, при которой наступает структурно–вихревое движение, а структурная вязкость достигает  $\eta = 1,5$  Па·с. [6, 7].

На графиках зависимости  $\eta = f(\dot{\gamma})$  это наблюдается при переходе вязкости в постоянные значения при увеличении скорости деформации (рис. 1 – 3).

Кривые вязкости всех полученных шликеров имеют аналогичный характер при высоких скоростях деформации и значительно отличаются от минимальных.

Так вязкость шликера, полученного из сухой смеси без дефлокулирующей добавки (рис. 1) имеет значительно высокие показатели  $\eta = 28$  Па·с при начальных скоростях деформации и низкие значения при наступлении

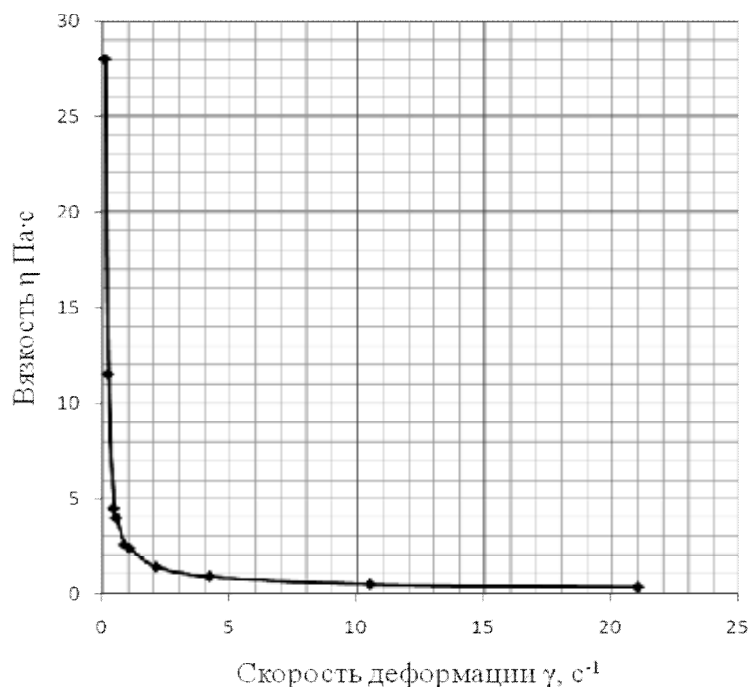


Рис. 1. Зависимость  $\eta = f(\gamma)$  для шликера полученного из сухой смеси без ВМС

Но при достижении структурно-вихревого движения  $\eta = 3,4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . По всей видимости, это обусловлено окончанием процессов ионного обмена,

адсорбции, формировании двойного электрического слоя у шликера полученного традиционным способом.

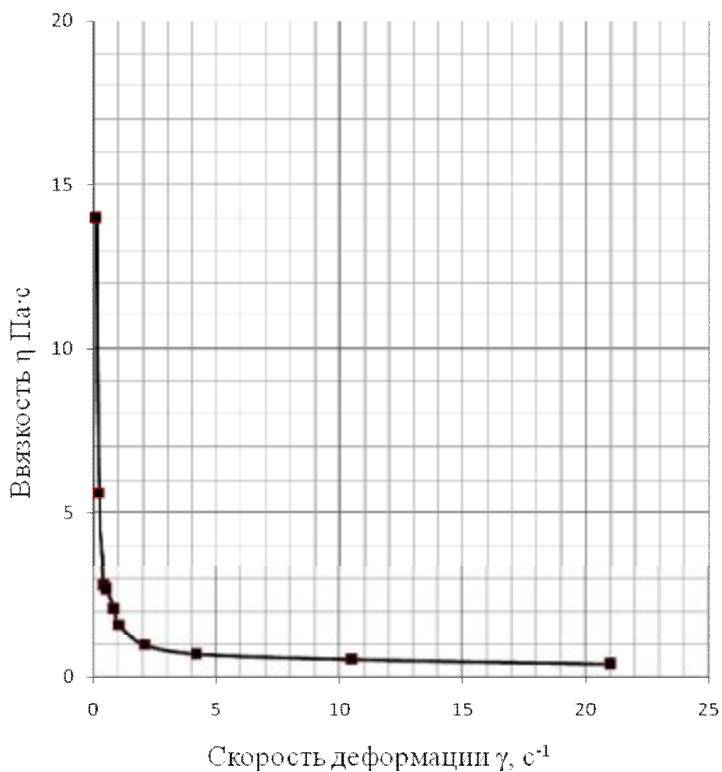


Рис. 2. Зависимость  $\eta = f(\gamma)$  для шликера полученного из сухой смеси с ВМС

структурно-вихревого движения  $\eta = 1,6 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , тогда как добавка ксантановой камеди значительно снижает этот показатель до  $\eta = 14 \text{ Па}\cdot\text{с}$  (рис. 2), а значение при структурно-вихревом движении

$\eta = 2,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Однако это значение практически в два раза превышает этот же показатель у шликера полученного традиционным способом – помолем с водой (рис. 3)  $\eta = 6,8 \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

А у шликеров из сухих смесей эти процессы начинают протекать только после перемешивания с водой, тогда как у традиционных шликеров они начинаются уже при помолем.

Как видно из графиков зависимости  $\eta = f(\gamma)$  при достижении структурно-вихревого движения вязкость традиционного шликера и вязкость шликера из сухой смеси с ВМС очень близки.

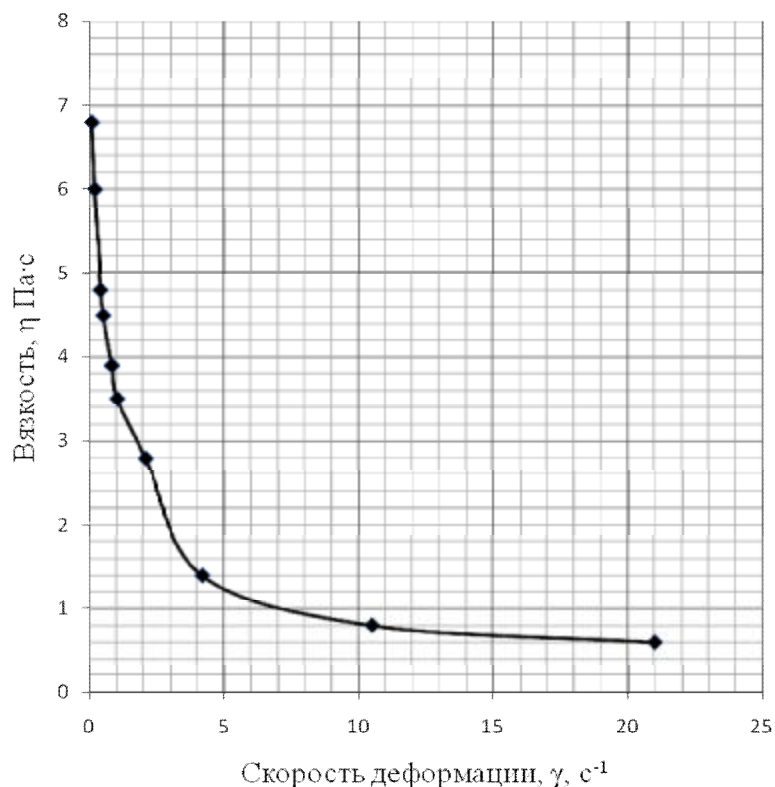


Рис. 3. Зависимость  $\eta = f(\gamma)$  для шликера полученного традиционным способом

онным способом находились в этих пределах.

Полученные шликера наносили на малоуглеродистую сталь 08кп, толщиной 1,5 мм. Шликер из сухой смеси без ксантановой камеди плохо наносился и стекал, не задерживаясь на подложке – из-за низкой кроющей способности 4,2 г/дм<sup>2</sup>. кроющая способность должна быть не менее 7 – 8 г/дм<sup>2</sup>.

Два других шликера обладали кроющей способностью в допустимых пределах. Покрытия сушили при температуре 200 °С и обжигали при температуре 840 °С 4 мин. Покрытие из сухой смеси без дефлокулирующей добавки характеризовалось разнотолщинностью, покрытия из сухой смеси с добавкой ксантановой камеди и шликера полученного мокрым измельчением имели равномерную толщину. Все покрытия не имели видимых дефектов.

### Вывод.

Полученные данные свидетельствуют о том, что шликера полученные сухим способом с дальнейшим добавлением воды не обладают необходимыми технологическими и реологическими характеристиками, т.к. в них не успевают пройти физико-химические процессы.

Именно этот показатель и характеризует удовлетворительные т.н. покровные свойства шликера на стальные изделия.

Седиментационная устойчивость шликера из сухой смеси без ВМС составила 85 % – рабочий показатель данного свойства должен находиться в пределах 96 – 98 %.

Устойчивость шликера из смеси с ВМС и шликера измельченного традици-

Поэтому для стабилизации необходимо вводить дефлокулирующие добавки.

**Список литературы:** 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. – 484 с. 2. Pat. 7410672 B2 US, Int. Cl. B05D 3/02. Water-resistant porcelain enamel coatings and method of manufacturing same / Waters J.D., Knoeppel R.O., Pfendt G.; assignee AOS Holding Company, Wilmington DE. – № 10/190957; filed jul. 8, 2002; date of patent aug. 12, 2008. 3. Thiele H.-J. Boiler Water Heater Inside Coating with Wet Enamel / H.-J. Thiele // Proc. of 20<sup>th</sup> Intern. enamellers Congr., Istanbul. 2005. – P. 93 – 100. 4. Савин Л.С. Эмалевый шликер / [Л.С. Савин, В.М. Гладуш, Ю.Л. Савин и др.]. – М.: ВНИИЭСМ, 1992. – 19 с. 5. Эмалирование металлических изделий / под ред. В.В. Варгина. – Л.: Машиностроение, 1972. – 796 с. 6. Свирский Л.Д. Жаростойкие покрытия на основе эмалей и огнеупорных веществ: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.11 / Лазарь Давидович Свирский. – Харьков, 1968. – 494 с. 7. Петцольд А. Эмаль / А. Петцольд: [пер. с нем.]. – М: Металлургия, 1958. – 512 с. 8. D 2196 – 99 Test method for rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield) viscometer. Philadelphia: ASTM Committee D-1, 1999. – P. 214 – 217.

*Поступила в редколлегию 15.05.09*

УДК 666.7.02

**Е.Е. СТАРОЛАТ, Г.Д. СЕМЧЕНКО**, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## **ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТЛИВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОЙ НИТРИДРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ**

В статті досліджено властивості нітридкремнієвої кераміки зі спікаючими добавками з  $Al_2O_3$  та  $Y_2O_3$ , отриманої литтям на етилсилікатному зв'язуючому. Вивчено вплив гідростатичної обробки нітридкремнієвої кераміки на властивості, структуру і фазовий склад отриманого матеріалу.

In article the properties of silicon nitride ceramics with sintering additives of  $Al_2O_3$  and  $Y_2O_3$  received by casting on ethyl silicate binding have been investigated. Influence of hydrostatic processing of silicon nitride ceramics upon properties, structure and phase composition of the received material has been studied.

Уникальное сочетание свойств  $Si_3N_4$  и материалов на его основе определяет широкий спектр применения этой керамики в самых разнообразных об-