

**В. І. ГОЛЕУС, Р. І. КИСЛИЧНА, Т. І. НАГОРНА, С. Ю. НАУМЕНКО**

## СКЛОЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ КРУПНОГАБАРИТНИХ СТАЛЕВИХ ВИРОБІВ

Розроблені одношарові емалеві покриття, що характеризуються високими міцністю зчеплення і блиском, гарною оплавленістю, хорошими експлуатаційними та декоративними характеристиками і можуть використовуватись для емалювання крупногабаритних виробів господарчо-побутового і технічного призначення. Встановлено раціональне кількісне співвідношення досліджуваних фрит у складі емалевих покриттів та визначено позитивний вплив наповнювачів на основні характеристики склошару. Досліджено реологічні властивості шлікерів і виявлено їх вплив на якість склопокриттів.

**Ключові слова:** склоемаль, фрита, одношарові покриття, властивості, консистенція шлікеру, міцність зчеплення, крупногабаритні вироби.

Разработаны однослойные эмалевые покрытия, характеризующиеся высокой прочностью сцепления и блеском, хорошими оплавленностью, эксплуатационными и декоративными характеристиками и могут использоваться для эмалирования крупногабаритных изделий хозяйственно-бытового и технического назначения. Установлено рациональное количественное соотношение опытных фритт в составе эмалевых покрытий и определено позитивное влияние наполнителей на основные характеристики стеклослоя. Исследовано реологические свойства шликеров и выявлено их влияние на качество стеклопокрытий.

**Ключевые слова:** стеклоэмаль, фритта, однослойные покрытия, консистенция шликера, прочность сцепления, крупногабаритные изделия.

Developed single-layer enamel coating, characterized by a high adhesive strength and gloss, good sealing, operational and decorative properties and can be used for enamelling of large-sized products for household and industrial uses. Established a rational quantitative relationship experienced as part of the enamel frit coverages and defined a positive impact on the basic characteristics of fillers glass-layer. The rheological properties of the slurries and found their impact on the quality of the glass coatings. We get quality one-layer coating of dark brown color, which have high density, gloss and other performance properties, as evidenced by production tests in the conditions of enamelling plants in the cities of Kerch and Novomoskovsk.

**Keywords:** enamels, frits, single-layer coatings, the consistency of the slurry, the adhesion strength, large-sized products

**Вступ.** Поряд із застосуванням різних захисних та декоративних покриттів все більшого значення набуває одношарове емалювання сталі. У виробництві одношарових емалевих покриттів актуальною є задача зменшення витрат на сировину та електроенергію, а також зниження собівартості готових виробів, що дуже важливо в умовах ринкової економіки.

Особливістю такого емалювання є те, що при відсутності ґрунтового шару, одношарова емаль повинна поєднувати в собі властивості ґрунтового та покривного шарів, тобто зчеплюючі, захисні та декоративні властивості [1].

Одношарове емалювання доцільно використовувати для крупногабаритних виробів, так як воно дозволяє скоротити витрати на сировину та електроенергію, а також знизити собівартість готового виробу та виключає їх деформацію, що виникає внаслідок багаторазового випалу, а також для нагрівальної апаратури, архітектурно-будівельних виробів та побутового газового обладнання: ручки, решітки, духові шафи, при виготовленні емальованих труб різного призначення і т.д. Крім цього, використання одношарового покриття дозволяє отримувати більш якісну поверхню виробів, так як за зменшенням товщини склошару покриття стає більш еластичним та удароміцним.

Жорстка конкуренція емальованих металевих виробів порівняно з іншою продукцією з металів із полімерними і композиційними покриттями обумовлює створення нових складів емалей і склопокриттів.

**Мета роботи.** Отримання одношарового темно-

коричневого покриття з хорошою міцністю зчеплення та блиском шляхом використання в якості основи промислових [2] та розроблених на кафедрі хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» [3] емалевих фрит в різних кількісних співвідношеннях, а також застосування комплексу краших млинових добавок, які також були визначені нами раніше для забезпечення щільного якісного склошару.

### Методика проведення експерименту.

Для отримання дослідних емалей за визначеним рецептом була складена шихта із кварцового піску, бури, фтористого кальцію, глинозему, натрієвої селітри, оксидів кобальту, титану, марганцю і нікелю та залізної окалини, яка плавилась в лабораторних умовах в електричній печі із карбідкремнієвими нагрівачами при температурі 1200-1220 °С протягом 50-53 хв з послідуною грануляцією розплавів на воду.

Емалеві суспензії отримали шляхом мокрого помелу дослідних фрит з необхідними млиновими добавками (глиною часів-ярьською, оксидом кальцію, нітритом натрію, борною кислотою, фосфорнокислим амонієм, сірчанокислим залізом, хлористим калієм та водою). Для емалевих шлікерів, витриманих на старінні протягом 48 год були визначені їх реологічні властивості (тонина помелу, покривна здатність та питома вага), після чого їх наносили на підготовлені до емалювання зразки і випалювали в електричній муфельній печі за наступним режимом: 850 °С, 4 хв.

Міцність на удар проводили на установці для вимірювання ударної міцності дією вільно падаючого

з визначеної висоти ударника на дослідні зразки за ТУ 1396-002-17213088-06 [2].

Товщину випаленого склошару визначали за допомогою портативного магнітного вимірювача «Карандаш», який характеризується широким діапазоном вимірювальних товщин (від 0,05 до 3,5 мм).

Блиск склошару визначали за допомогою блискоміру ФБ-2 [4].

#### Результати експерименту та їх обговорення.

В табл. 1 приведено хімічний склад виробничих та досліджуваних емалей.

Таблиця 1 - Хімічний склад виробничих та дослідних емалей, мас. %

Оксиди	Виробничі емалі		Розроблені емалі	
	Номери емалей			
	ЕСГ-31	ЕСГ-41	№1	№2
SiO <sub>2</sub>	51,1	44,0	50,1	34,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	13,5	17,4	21,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0	4,5	4,1	-
CaF <sub>2</sub>	5,0	-	6,6	-
Na <sub>2</sub> O	17,1	20,0	20,1	24,0
CoO	0,8	1,0	-	0,6
MnO <sub>2</sub>	2,2	-	-	7,6
TiO <sub>2</sub>	-	1,4	-	3,7
CaO	-	13,0	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,0	-	8,5
NiO	-	0,6	1,7	0,6
F	-	4,95	-	-

Попередньо нами були проведені дослідження по отриманню одношарових покриттів з різним співвідношенням виробничих фрит ЕСГ-21 і ЕСГ-26, мас.ч., а саме: 50:50; 60:40; 40:60 та 30:70 [5]. За результатами оцінювання якості покриттів (щільністю та суцільністю склошару) оптимальним є співвідношення вищевказаних фрит 30:70. Враховуючи властивості виробничих емалей в роботі були використані також емалі ЕСГ-31 і ЕСГ-41 в такому ж співвідношенні та розроблена нами емаль № 1 (табл. 2). Емаль № 2 вводилась на помел фрит в кількості 5,0; 10,0 та 15,0 мас.ч. для забезпечення емалевим покриттям легкоплавкості, гладкого склошару, хорошого блиску та приємного коричневого кольору

Таблиця 2 – Рецепти помелів дослідних фрит, мас.ч.

Матеріали	Номери помелів							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Фрита ЕСГ-31	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Фрита ЕСГ-41	70,0	70,0	70,0	70,0	-	-	-	-
Фрита № 1	-	-	-	-	70,0	70,0	70,0	70,0
Фрита № 2	-	5,0	10,0	15,0	-	5,0	10,0	15,0
Глина часів-ярська	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

Продовження табл. 2

NaNO <sub>2</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
KCl	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вода, мл	67	64	67	67	67	65	64	65

Якість емалевого покриття в значній мірі залежить від реологічних властивостей шлікеру (тонина помелу покривної здатності та питомої ваги) [1,6]. В результаті іонообміну між фритами і водою в останню переходять іони лужних металів і бору, що збільшують концентрацію протиіонів. Цей процес може продовжуватися декілька діб, а в окремих випадках, особливо при багатоборних фритах з концентрацією оксидів натрію або калію у складі фрит до 18-25 %, в дисперсійну рідину переходить до 35-40 % усіх протиіонів, необхідних для забезпечення нормальних реологічних властивостей шлікера [1]. Нами досліджені вказані властивості та визначено їх вплив на якість склошару. Результати визначень приведені в табл. 3.

За консистенцією (тонина помелу питома вага) дослідні шлікери майже не відрізняються між собою (табл. 3), однак, при нанесенні на зразки відмічається більш інтенсивне стікання емалевих шлікерів з меншою тониною помелу (№ 3,4,7 і 8). Емалеві покриття випалювали за зазначеним вище режимом, а характеристики їх представлені в табл. 4 та на рис. 1 і 2.

Таблиця 3 – Властивості дослідних шлікерів

№ шлікеру	Характеристика шлікеру	Тонина помелу за Лисенко, мл	Покривна здатність г/дм <sup>2</sup>	Питома вага г/см <sup>3</sup>
1	Рівномірно розподіляється по площі зразка, без напливів і потовщень	15	6,2	1,62
2	Рівномірно розподіляється по площі зразка, без напливів і потовщень	16	6,8	1,66
3	Наноситься на підготовлений зразок задовільно, відмічається одинарні пухирі при перемішуванні шлікеру, незначне його стікання	12	7,0	1,64
4	Наноситься на підготовлений зразок задовільно, відмічається одинарні пухирі при перемішуванні шлікеру, незначне його стікання	13	6,0	1,63

Продовження табл. 3

5	На зразки наноситься без напливів, задовільної консистенції	17	7,2	1,71
6	При перемішуванні присутні одинарні дрібні пухирі, наноситься добре	16	6,5	1,63
7	Задовільна покривна здатність, незначне стікання шлікеру	11	6,2	1,60
8	Незначне стікання шлікеру зі зразка та одинарні дрібні пухирі	12	6,0	1,64

Аналіз якості склошару дослідних покриттів показує, що раціональною тониною помелу шлікерів за Лисенко є 16,0 мл, покривна здатність складає 6,5-6,8 г/дм<sup>2</sup> та питома вага 1-63-1,66 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 4 – Характеристики одношарових покриттів

Властивості	Номери покриттів							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Товщина випаленого склошару, мм	0,18	0,12	0,19	0,16	0,17	0,17	0,2	0,15
Міцність зчеплення, %	99,9	99,0	98,0	98,0	98,0	98,5	98,0	97,0
Площа прогарів, %	4,0	6,0	7,0	8,0	0,5	0,5	0,5	1,0
Блиск склошару, %	73	76	82	84	76	75	81	83

Результати визначення властивостей одношарових покриттів свідчать про те, що всі отримані емалеві покриття мають блискучий, темно-коричневий гладкий склошар, товщиною 0,12-0,20 мм, на деяких з них відмічаються незначні дрібні уколи. Слід відмітити, що зі збільшенням у складі емалевої суспензії (покриття № 1-4) вмісту легкоплавкої емалі № 2 збільшується і кількість прогарів та дещо знижується міцність зчеплення емалі зі сталлю (рис. 1). Емалеві покриття (№ 5-8) з вмістом 70,0 мас.ч. розробленої фрити № 1 відрізняються незначною кількістю прогарів (0,5-1,0 %), але дещо нижчою міцністю зчеплення в порівнянні з покриттями № 1-4, що отримані лише на основі промислових фрит, до складу яких входить значна кількість дорогокоштуючого оксиду кобальту (0,8-1,0 мас. %) (рис. 1).

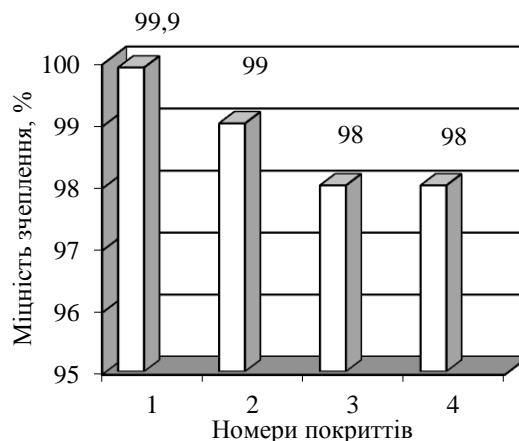


Рис. 1 – Залежність міцності зчеплення дослідних покриттів від вмісту у їх складі легкоплавкої емалі № 2 (по табл. 2)



Рис. 2 – Залежність кількості прогарів дослідних покриттів від вмісту у їх складі легкоплавкої емалі № 2 (по табл. 2)

Технологія приготування емалевих шлікерів за мокрим способом іноді передбачає використання певних добавок, а саме наповнювачів-тугоплавких речовин: кварцового піску, польового шпату, перліту та ін. з метою регулювання властивостей, як самих суспензій, так і режиму випалу покриттів. Вибір наповнювачів пояснюється кінцевим результатом, який треба отримати, в даному випадку – покращення міцності зчеплення і якості безгрунтового склоемалевого покриття. З цією метою для вилучення прогарів на покриттях кращих складів, а такими є № 2 та № 6, досліджувався вплив наповнювачів, а саме: кварцового піску та Ново-полтавського граніту (мас. %: 74,14 SiO<sub>2</sub>; 12,93 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,07 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,39 TiO<sub>2</sub>; 1,75 CaO; 0,68 MgO; 3,25 Na<sub>2</sub>O; 5,3 K<sub>2</sub>O; 0,6 пп). Вказані наповнювачі містять тугоплавкі компоненти, які вірогідно розширюватимуть інтервал випалу покриттів та сприятимуть повноцінному протіканню фізико-хімічних процесів на межі «метал-емаль» і забезпечуватимуть підвищену міцність зчеплення склошару та зменшення кількості прогарів на покриттях. Помели здійснювали за рецептами табл. 2 та додатково вводили наповнювачі (табл. 5). Випал

зразків проводили в лабораторних і заводських умовах.

Таблиця 5 – Млинові добавки у складі емалевих суспензій, мас.ч.

Матеріали	Номери шлікерів							
	2-1	2-2	2-3	2-4	6-1	6-2	6-3	6-4
Кварцовий пісок	5,0	10,0	-	-	5,0	10,0	-	-
Ново-полтавський граніт	-	-	5,0	10,0	-	-	5,0	10,0
Властивості покриттів								
Кількість прогарів, %	-	-	-	-	-	-	0,6	0,8
Міцність зчеплення, %	99,9	99,5	99,0	99,0	99,2	99,0	98,6	98,0

При введенні наповнювачів (кварцового піску та Ново-полтавського граніту) характеристики шлікерів майже не змінилися. Слід відмітити, що вказані добавки позитивно вплинули на якість покриттів, прогари взагалі відсутні на покриттях з вмістом кварцового піску, бо він надає незначної тугоплавкості склошару, та незначно збільшилась їх кількість і з вмістом граніту (табл. 5).

За комплексом властивостей кращими покриттями, випаленими як в умовах лабораторії, так і в умовах ТОВ „Новомосковський посуд” (за режимом випалу – 710-820-850-860-860-850-820-800 °С зі швидкістю руху конвеєра 2,9 м/хв) є покриття № 2-1, та № 6-1, які характеризуються гладким, щільним, блискучим склошаром, без прогарів, є присутніми одиничні незначні прищі. Вірогідно це пов'язано з більш довготривалим промисловим випалом покриттів.

Останнє сприяло випробуванню вказаних емалей також і на іншому підприємстві – в емальцеву Керченського металургійного комбінату. Але, із-за відсутності необхідної кількості розробленої емалі №6, випробування поки що проводили на виробничих фритах з додаванням 5,0 мас.ч. легкоплавкої фрити №2. Характеристики шлікеру наступні: тонина помелу за Лисенко – 10 мл; покривна здатність – 6,0-7,0 г/дм<sup>2</sup>; питома вага 1,64 г/см<sup>3</sup>, відмічається гарне приставання шлікеру. Випалювались плоскі деталі, а також кухлі (ємністю 1 літр) на покривній печі в інтервалі температур 830-860 °С та на лінії „Декор” (тобто, при дещо нижчій температурі). Отримали дуже якісні покриття з хорошою міцністю зчеплення (5-6 балів) за 7-ми бальною шкалою. Товщина випаленого покриття складала 0,13 мм. Щільні, гладкі, блискучі темно-коричневого кольору емалеві одношарові покриття прийняті співробітниками комбінату до більш широких випробувань з подальшим застосуванням їх при емальванні сталевих, особливо крупногабаритних виробів господарчо-побутового призначення.

**Висновки.** Проведені дослідження підтверджують актуальність розробки одношарових

склоемалевих покриттів для крупногабаритних виробів господарчо-побутового і технічного призначення. Було розроблено нові склади емалей темно-коричневого кольору шляхом коригування хімічного складу базових фрит і шлікерних мас. Виявлено вплив певних млинових добавок на реологічні властивості емалевих суспензій та якість покриттів.

Застосовуваний комплекс електролітів покращує шлікерні властивості суспензій: криючу здатність та питому вагу. Наповнювачі (кварцовий пісок та Ново-полтавський граніт) позитивно впливають на зменшення кількості прогарів та покращення міцності зчеплення склошару. Отримано якісні одношарові склоемалеві покриття темно-коричневого кольору, які відрізняються високими щільністю, блиском та іншими експлуатаційними властивостями, що підтверджується проведеними виробничими випробуваннями в умовах емальовальних цехів міст Новомосковська і Керчі.

#### Список літератури

- Брагина Л. Л. Технология эмали и защитных покрытий / Л. Л. Брагина, А.П.Зубехин и др. – Харьков: НТУ, "ХПИ", Новочеркасск, ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.
- ДСТУ 3276-95. Посуда стальная эмалированная. Общие технические условия. Введ. 1997.01.01. – К.: Изд-во стандартов Украины, 1997.-21 с.
- Пат. 83763 Україна, МПК<sup>7</sup> С 03 С 8/02, С03С 8/14 Маса для одержання одношарових склоемалевих покриттів та спосіб її приготування / Білий Я. І., Кислична Р. І., Нагорна Т. І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім.-техн. ун-т." - № а 200701372; заявл. 09.02.07; опубл. 11.08.08, Бюл. № 15 – 5 с.
- Блескомер фотометрический ФБ-2. техническое описание и инструкция по эксплуатации – М.: ВНИИ полиграфия, 1984.-24 с.
- Білий Я. І. Одношарові темнозбарвлені покриття для сталі / Я. І. Білий, Т. І. Нагорна, Р. І. Кислична, В. О. Косухін // Наук.-практ. конф. „Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів”. – м. Львів, 25-26 вересня, 2009 р., С. 77.
- ТИ 245-Э-01-03. Технологическая инструкция по производству эмалевых фритт и шликеров. – Введ.10.02.2008 г.- Из-во ОАО «Новомосковский трубный завод», 2008.-53 с.

#### References(transliterated)

- Beck R. Y. *Issledovanie electroosagdeniya zolota, serebra i medi is tiomochevinykh i zianistykh electrolitov na obnovlyаемом electrode* [Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode]: syn. dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry". Moscow, 1978, 32 p.
- Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolity v galvanotechnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Liesma Publ, 1978, 264 p.
- Pytnitsky I. V., Suhan V. V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 264 p.
- Photometric gloss meter SE-2. datasheet and user manual - Moscow: Institute of Printing, 1984.-24.
- Bily J. I. Odnosharovi temnozabarvljeni pokritya for stali. / J. I. Bily, T. I. Nagorny, R. I. Kislichnaya, VO Kosuhin // Nauk.-Pract. Conf. "Suchasni tendentsii rozvitku i virobntstva silikatnih materialiv". - Lviv, 25-26 Veresnya 2009 p, P. 77.
- ТИ 245-Е-01-03. Technological instruction on production of enamel frits and slurries. - Vved.10.02.2008 g.- Out of JSC "Novomoskovsk Pipe Plant", 2008.-53.

Надійшла (received) 20.06.16

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Склоемалеві покриття для крупногабаритних сталевих виробів/ В. І. Голеус, Р. І. Кислична, Т. І. Нагорна, С. Ю. Науменко** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 58-62. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Стеклоэмалевые покрытия для крупногабаритных стальных изделий / В. И. Голеус, Р. И. Кисличная, Т. И. Нагорная, С. Ю. Науменко** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 58-62. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

**Glass-coatings for large steel products / V. I. Goleus, R. I. Kislichnaya, T. I. Nagornaya, S. Y. Naumenko** // Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. - № 22. – P.58-62. – Bibliogr.: 6. – ISSN 2079-0821.

*Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Голеус Віктор Іванович** – перший проректор ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету, завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла, доктор технічних наук, професор; роб. тел. (0562) 47-38-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Goleus Victor Ivanovich**- First Prorector, Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Head of the Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass, Doctor of Technical Sciences, Full Professor; tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: holvik22@gmail.com.

**Кислична Раїса Іванівна** – кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету; роб. тел. 47-38-96; e-mail: Steklopatent@mail.ru

**Kislichnaya Raisa Ivanivna**- Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Research Officer; tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: Steklopatent@mail.ru

**Нагорна Тетяна Іванівна** - кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету; роб. тел. 47-38-96, e-mail: nagornayanti@mail.ru

**Nagornaya Tetyana Ivanivna**- Candidate of of Technical Sciences (Ph. D), Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Docent, tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: nagornayanti@mail.ru.

**Науменко Світлана Юрійвна** - кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла ДВНЗ «Українського державного хіміко-технологічного університету; роб. тел. 47-38-96, e-mail: naumenko.su@gmail.com.

**Naumenko Svitlana Yuriiivna**- Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Ukrainian State University of Chemical Technology. Public higher education institution, Docent, tel.: (0562) 47-38-96; e-mail: naumenko.su@gmail.com.