

# On the Development of Chemically Stable Titanium-Containing Finishing Enamels

O.M. Rubanova<sup>1</sup>, V.I. Holeus<sup>2</sup>, T.I. Kozyrieva

Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass,  
Ukrainian State University of Chemical Technology,  
8 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49005, UKRAINE,

<sup>1</sup> E-mail: rubanovaolga87@mail.ru

<sup>2</sup> E-mail: holvik22@gmail.com

A sodium borosilicate system model has been studied in order to design anticorrosive chemically-stable titanium-containing glass enamel coatings.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass systems have been melted with compositions close to the eutectic points. The following physicochemical properties were measured experimentally for the synthesized glass: thermal expansion coefficient, softening temperature  $T_s$ , density, chemical stability against boiling distilled water, specific electrical resistivity, temperature  $T_{k-100}$ . After the obtained results data had been processed by experimental statistical methods, the plots of the dependencies of the main properties of sodium borosilicate glass systems on their composition were built as isolines on the triangles. Taking into account the obtained dependencies, the planning of the enamels compositions was completed by the method of linear programming using mathematical models describing the dependencies of both technological and service properties of glass enamels on their composition. A function describing the dependence of water-resisting properties of glass frit on its chemical composition has been chosen as an objective function. The optimal compositions for the titanium enamel coatings were obtained and melted after performing mathematical calculations. Their physicochemical properties were measured experimentally. The glass coatings were obtained on low-carbon steel 08KP with firing temperature 760-860°C. The chemical stability against boiling distilled water and 4% acetic acid for the glass enamel frits and coatings was compared with the stability of industrial enamel ESP-117. The chemical stability of the developed titanium enamels was found to significantly surpass the chemical stability of the industrial enamel. Therefore, the developed coatings can be recommended for the implementation into the manufacture of steel enamelled houseware.

Translated by Polyglot Translation Bureau  
<http://www.polyglot-lviv.com>

# До питання розробки хімічно стійких титановмісних покривних емалей

O.M. Рубанова<sup>1</sup>, В.І. Голеус<sup>2</sup>, Т.І. Козирєва

Кафедра хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ  
Український державний хіміко-технологічний університет,  
Україна, м. Дніпропетровськ 49005 пр. Гагаріна, 8,

<sup>1</sup>E-mail: rubanovaolga87@mail.ru

<sup>2</sup>E-mail: holvik22@gmail.com

*З метою розробки антикорозійних хімічно стійких титановмісних склоемалевих покриттів було досліджено модельну натрійборосилікатну систему. Були зварені  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  стекла, склади яких лежали поблизу області евтектик. Після експериментальних вимірювань їх фізико – хімічних властивостей, були отримані графічні зображення залежності зміни основних властивостей стекол натрійборосилікатної системи від їх складу у вигляді ізоліній на трикутниках. Враховуючи отримані залежності, було здійснено проектування складів емалей шляхом математичного моделювання. За цільову функцію було взято рівняння, що описує залежність водостійкості склофрити від її хімічного складу. Після проведених математичних розрахунків, були отримані та зварені оптимальні склади покривних титанових емалей. Експериментально виміряні їх фізико – хімічні властивості. Проведено порівняльний аналіз хімічної стійкості склоемалевих фрит та покриттів отриманих на їх основі з промисловою емаллю ЕСП-117, за яким визначено, що хімічна стійкість розроблених титанових емалей значно вища за хімічну стійкість промислової емалі. Тому розроблені покриття можуть бути рекомендовані для впровадження їх у виробництво сталюого емальованого посуду.*

**Ключові слова** – хімічна стійкість, склоемалеve покриття, математичне моделювання, вилуговуваність, адитивність.

## I. Вступ

Відомо, що титановмісні склоемалеві покриття, мають цілий комплекс цінних властивостей [1], та можуть широко застосовуватися для захисту сталевих виробів від корозії, таких як сталевий емальований посуд, а також різних видів побутової техніки – бойлерів, водонагрівачів, газових плит. Проте, в літературі є відносно розрізнені та неточні дані про склади таких емалей. До того ж, вимоги до антикорозійних емалей постійно зростають, як за відношенням до корозійної стійкості, декоративних властивостей, так і за відношенням стосовно міграції шкідливих і токсичних компонентів (оксид бору і фториди) з покриття в розчин. В той же час, вище перераховані компоненти неможливо повністю виключити зі складу емалей, оскільки вони чинять позитивний вплив на ряд властивостей склоемалевих покриттів. Однією з важливіших проблем хімічно стійких

білих титановмісних покривних емалей є поєднання високої хімічної стійкості з низькою температурою випалу, яку можливо вирішити збалансованим складом лужних та вогнетривких оксидів.

## II. Експериментальна частина

Метою даної роботи було розробити легкоплавкі хімічно стійкі титанові емалі, що відрізняються у порівнянні з виробничою емаллю (ЕСП-117) підвищеним значенням водостійкості та пониженим вмістом шкідливих і токсичних компонентів (оксид бору і фториди), які можуть негативно впливати на організм людини та на навколишнє середовище, вилуговуючись із покриття в розчин під дією гарячої води.

Для синтезу складів титанових емалей за основу досліджень була взята модельна  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  система, склади якої лежали поблизу області евтектик (табл. 1).

Таблиця 1

### Хімічний склад стекел базової системи

№ з/п	Мол. %			Мас. %		
	Компоненти			Компоненти		
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	25,41	0	74,59	26,00	0	74,00
2	31,33	0	68,67	32,00	0	68,00
3	37,27	0	62,73	38,00	0	62,00
4	32,42	13,91	53,67	32,40	15,60	52,00
5	27,47	28,28	44,25	26,90	31,10	42,00
6	26,37	13,87	59,76	26,40	15,60	58,00
7	30,08	9,19	60,73	30,30	10,40	59,30

Стекла були зварні в лабораторних умовах при температурі 1300–1450 °С з витримкою при максимальній температурі 30 хв. Стекла повністю проварились і характеризувалися добрими виробничими властивостями.

Таблиця 2

### Експериментальні властивості стекел базової системи

Властивості	Номери емалей						
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{TKLP}_{200, 10^{-7} \text{C}^{-1}}$	78,4	103,9	124,4	94,3	77,8	81,0	88,67
$\text{TKLP}_{300, 10^{-7} \text{C}^{-1}}$	89,5	112,0	131,1	99,8	85,2	91,6	97,7
$\text{TKLP}_{400, 10^{-7} \text{C}^{-1}}$	95	119	136	105	91	95	102
Тп.р., °С	540	510	485	570	565	600	575
$\rho \text{ г/см}^3$	2,389	2,429	2,453	2,531	2,483	2,513	2,511
$V_m, \text{ см}^3/\text{моль}$	25,3	24,9	24,7	24,5	25,5	24,6	24,5
$X_a, \text{ см}^3/\text{г}$	6,0	23,7	26,0	3,2	11,7	0,1	0,3
Клас водостійкості	5/98	5/98	5/98	5/98	5/98	2/98	3/98
$\rho_{150}$	6,7	6,5	6,2	8,0	8,5	7,1	8,7
$T_{k-100}, \text{ °C}$	93	73	58	151	177	211	189

Для синтезованих стекел були експериментально виміряні такі фізико – хімічні властивості як ТКЛР, Тп.р., щільність, хімічна стійкість по відношенню до киплячої дистильованої води, питомий електричний опір, температура  $T_{k-100}$  (табл. 2).

Після обробки даних експериментально – статистичними методами, були отримані графічні зображення залежності зміни основних властивостей стекел натрій-боросилікатної системи від їх складу у вигляді ізоліній на трикутниках (рис. 1 а-г).

З даних рис. 1 у випадках а), б) спостерігається адитивна залежність властивостей стекел від хімічного складу. Встановлено, що при збільшенні вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  збільшується значення ТКЛР і зменшується температура початку розм'якшення. Що стосується випадків в) і г), то ці властивості мають складну нелінійну залежність і не підчиняються закону адитивності [2]. Тому, у випадку в) збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{SiO}_2$  зменшує значення температури  $T_{k-100}$ , а відповідно збільшення вмісту  $\text{B}_2\text{O}_3$  підвищує значення величини  $T_{k-100}$ . У випадку г) збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{B}_2\text{O}_3$  у складі стекел підвищує значення вилугуваності, а збільшення вмісту  $\text{SiO}_2$  сприяє зниженню значення вилугуваності водою, підвищуючи при цьому хімічну стійкість стекел.

Враховуючи отримані залежності, було здійснено проектування складів емалей методом лінійного програмування з використанням математичних моделей, які описують залежність як технологічних, так і експлуатаційних властивостей емалевих стекел від їх складу. [3,4]. За цільову функцію було взято рівняння, що описує залежність водостійкості фрити від її складу. Зміст компонентів в стеклах змінювався в широких межах (мол.%):  $\text{SiO}_2$  37-70,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-21,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0-3,  $\text{TiO}_2$  0-18,  $\text{ZrO}_2$  0-10,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0-9,  $\text{MgO}$  0-8,  $\text{CaO}$  0-14,  $\text{SrO}$  0-2,  $\text{BaO}$  0-12,  $\text{ZnO}$  0-3,  $(\text{MnO}+\text{FeO}+\text{CoO}+\text{NiO})$  0-8,  $\text{Li}_2\text{O}$  0-20,  $\text{Na}_2\text{O}$  6-35,  $\text{K}_2\text{O}$  0-20, F 0-8 (при цьому вміст фтору складав понад 100 мас. ч. скла).

В результаті були отримані наступні оптимальні склади (1-7) титанових емалей (табл. 3).

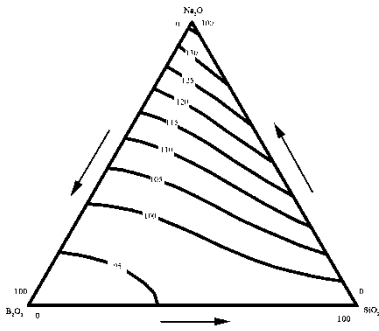
Таблиця 3

### Хімічний склад емалевих фрит (мас.%)

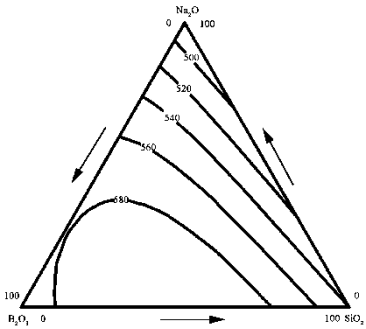
Оксиди	Номери фрит							ЕСП -117
	1	2	3	4	5	6	7	
$\text{SiO}_2$	46,2	41,5	44	43	45	47	48	38,9
$\text{B}_2\text{O}_3$	13,4	15,3	12	10	10	9	10	15
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,1	4,2	3	3	4	5	3	2,5
$\text{R}_2\text{O}$	14,2	15,9	15	15	14	12	12	16
RO	1,4	2,8	3	9	6	4,8	2,8	0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,0	1,6	2	0	0	2,2	2,2	5,7
$\text{TiO}_2$	17,4	17,5	18,5	17	16,5	17	20	15,3
$\text{ZrO}_2$	2,3	1,2	2,5	3	2,5	3	2	0
$\text{MnO}$	0	0	0	0	2	0	0	0
F+	2,2	2,9	4	5	3	5	5	6,6

де  $\text{R}_2\text{O} - \sum(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ ,  $\text{RO} - \sum(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO})$

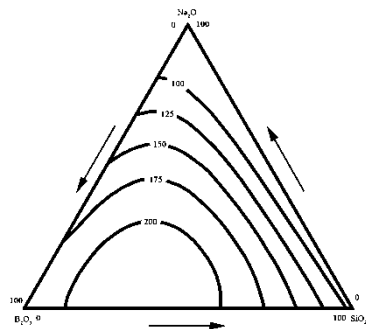
Порівняно з промисловою емаллю ЕСП-117, розроблені склади емалей відрізняються зниженим вмістом фтору, борного ангідриду, лужних оксидів і підвищеним вмістом діоксида титану і кременю, які як відомо [5,6] значно підвищують хімічну стійкість стекел і емалей до дії гарячої води. Крім того, додатково введений до складів емалей діоксид цирконію, який також позитивно впливає на хімічну стійкість стекел та емалей.



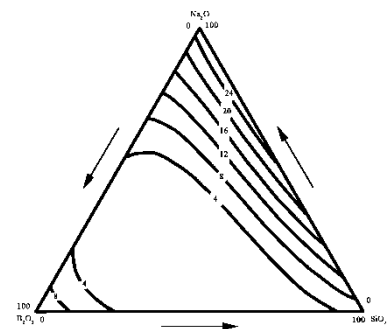
а) Залежність значень ТКЛР від хімічного складу стекол (мол.%)



б) Залежність значень  $T_{n.p.}$  від хімічного складу стекол (мол.%)



в) Залежність значень температури  $T_{K-100}$  від хімічного складу стекол (мол.%)



г) Залежність значень вилугуваності від хімічного складу (мол.%)

Рис. 1. Залежність зміни основних властивостей стекол модельної натрійборосилікатної системи від їх складу (а-г)

Для проведення порівняльних досліджень з виробничою емаллю ЕСП-117 склаемалі вказаних складів були сплавлені в лабораторних умовах з витримкою при

максимальній температурі 1280°C протягом 30 хв., визначені водостійкість склофрит і покриттів на їх основі.

Водостійкість фрит визначали за стандартною методикою (ГОСТ 10134.0-82-10134.3-82) та оцінювали за кількістю 0,01н розчину НСІ (см<sup>3</sup>/г), що пішло на нейтралізацію луку у водній витяжці. Чим більше водостійкість фрит, тим менша кількість 0,01н розчину НСІ витрачається на титрування водного розчину. Крім того, досліджувався також вплив часу дії реагенту на вилугуваність склофрит і емалевих покриттів.

При порівнянні водостійкості емалей в результаті кип'ятіння впродовж 1, 3 і 6 годин, з'ясовано що найбільше значення вилугуваності спостерігається у виробничій емалі ЕСП-117 порівняно з розробленими складами емалей (рис. 2).

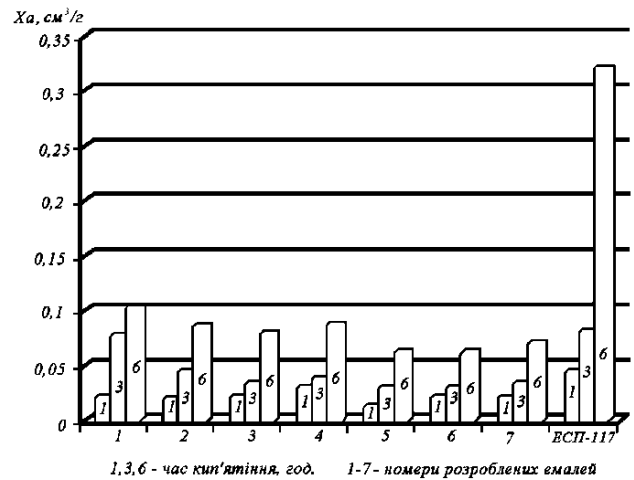


Рис. 2. Залежність вилугуваності емалевих склофрит від часу кип'ятіння, см<sup>3</sup>/г

Водостійкість емалевих покриттів визначається, передусім, водостійкістю залишкової склофази, яка для виробничої емалі ЕСП-117 в порівнянні з розробленими складами емалей є менш хімічно стійкою (рис. 3).

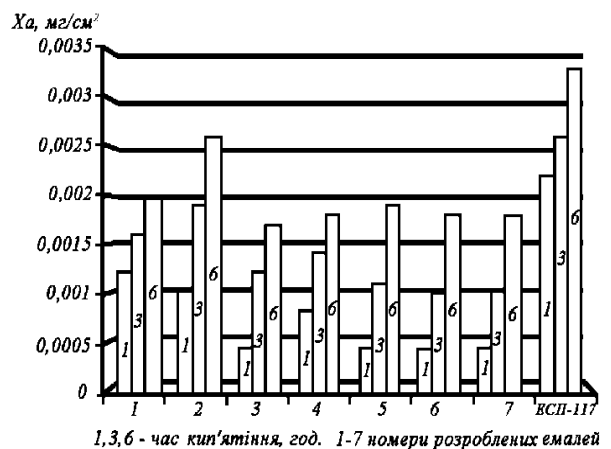


Рис. 3. Залежність вилугування емалевого покриття, від часу кип'ятіння, мг/см<sup>2</sup>

Таблиця 4

**Результати визначення хімічної стійкості покриттів методом "плями"**

Режим випалу	№ емалі	Час дії 4 % НАс, хв						
		1	3	5	15	30	60	120
800 °С 4 хв	1	+	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+	+
	3	+	+	+	+	+	+	+
	4	+	+	+	+	+	+	+
	5	+	+	+	+	+	+	+
	6	+	+	+	+	+	+	+
	7	+	+	+	+	+	+	+
	ЭСП-117	+	+	+	+	0	0	-
820 °С 4 хв	1	+	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+	+
	3	+	+	+	+	+	+	+
	4	+	+	+	+	+	+	+
	5	+	+	+	+	+	+	+
	6	+	+	+	+	+	+	+
	7	+	+	+	+	+	+	+
	ЭСП-117	+	+	+	+	0	0	0
840 °С 4 хв	1	+	+	+	+	+	+	+
	2	+	+	+	+	+	+	+
	3	+	+	+	+	+	+	+
	4	+	+	+	+	+	+	+
	5	+	+	+	+	+	+	+
	6	+	+	+	+	+	+	+
	7	+	+	+	+	+	+	+
	ЭСП-117	+	+	+	+	+	+	0

Примітки: "+" – покриття без втрати блиску; "0" – слід від дії кислоти без втрати блиску; "-" – втрата блиску покриття

Таблиця 5

**Фізико-хімічні властивості розроблених емалей**

Властивості	Номери емалей						
	1	2	3	4	5	6	7
ТКЛР <sub>200</sub> , 10 <sup>-7</sup> С <sup>-1</sup>	72,4	81,9	84,2	72,3	74,7	74,7	71,3
ТКЛР <sub>300</sub> , 10 <sup>-7</sup> С <sup>-1</sup>	78,4	90,4	92,4	80,0	84,4	80,8	77,4
ТКЛР <sub>400</sub> , 10 <sup>-7</sup> С <sup>-1</sup>	82,8	94,9	99,9	85,8	89,5	86,8	83,4
Тп.р., °С	545	530	560	553	560	540	545
ρ г/см <sup>3</sup>	2,583	2,588	2,745	2,666	2,724	2,640	2,626
КДзВ (820°С4 хв)	82,0	86,4	84,08	82,03	46,72	84,08	77,85
КДВ (820°С4 хв)	85	88	85	70	67	85	91
Ха, см <sup>3</sup> /г, клас водостійкості	0,0207 1/98	0,0186 1/98	0,0207 1/98	0,0290 1/98	0,0124 1/98	0,0207 1/98	0,0208 1/98
ρ <sub>150</sub>	10,41	11,24	9,95	9,79	10,01	9,03	9,69
Т <sub>к-100</sub> , °С	248	291	234	220	236	198	218

Крім того, отримані емалеві склопокриття на маловуглецевій сталі 08КП з температурою випалу 760–860°С, відрізняються підвищеним значенням хімічної стійкості до 4 % оцтової кислоти. НАс (табл. 4)

Розроблені емалі характеризуються ще і досить високими значеннями електричних, дилатометричних і оптичних властивостей (табл.5).

### Висновок

Таким чином, можна зробити висновок, що оптимізовані склади титанових покривних емалей характеризується більшою хімічною стійкістю, ніж промислова емаль ЕСП-117, а також відрізняються підвищеними характеристиками електричних, дилатометричних і оптичних властивостей і тому можуть бути рекомендовані для використання їх у виробництві сталевих емальованого посуду.

### Література

- [1] Эмаль и эмалирование металлов (Под общ. ред. В.В.Варгина). – М.: Машиностроение, 1965. – 326 с.
- [2] Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
- [3] Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
- [4] Голсуус В. И. Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств // Информационный вестник УАЭ. – 2008. – № 2. – С. 20-35.
- [5] Химическая технология стекла и ситаллов (Под ред. Н.М. Павлушкина). – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
- [6] Технология эмали и защитных покрытий : Учеб. пособие / Ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харків: НТУ "ХПИ"; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 486 с.