

DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-10-57-62

Павленко З.В., *Бондаренко Н.И.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

*E-mail: bondarenko-71@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОЛЕМАНИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМАЛЕЙ ПО СТАЛИ

Аннотация. Соединения бора обладают комплексом различных свойств, которые определяют многообразие его применения. Основной областью потребления бора и его соединений является стекольная и керамическая промышленности. Более половины уходит на производство оптических стекол, кислото- и термически стойких изделий, теплоизолирующих стекловолокон, стекловидных покрытий, фарфора и т.д. В работе рассмотрена возможность использования колеманита для получения эмали по стали. Разработан оптимальный температурно-временной режим обжига для получения качественного покрытия и достижения необходимого эффекта. Установлено, что колеманитом можно частично заменить буру для покровной эмали. На основании проведенных исследований было установлено, что полученная экспериментальная эмаль более тугоплавкая, чем эмаль ЭСП-210. Установлен оптимальный температурный режим обжига для экспериментального покрытия – 950 °С, для покрытия ЭСП-210 – 825 °С. Для равномерного оплавления экспериментального покрытия необходима температура, превышающая температуру оплавления ЭСП-210 на 125 °С. Была проведена варка шихты, содержащая колеманит. Варка велась в электрической печи при температуре 1300 °С в течение 5 часов. Для дальнейшего исследования из экспериментальной эмали был приготовлен шликер и нанесён методом полива на пластины.

Ключевые слова: эмали, покрытие, колеманит, шликер, обжиг, фритта.

Введение. Нанесение покрытий, качество и характеристики которого играют немаловажную роль в получении изделия, является одним из распространенных способов декорирования [1–3]. Они позволяют придать особые эстетические свойства материалам, такие как художественная выразительность и целостность композиции [4–8].

Колеманит является ценным природным промышленным источником нерастворимого бора [9, 10] и борной кислоты, которые применяются в самых различных областях промышленности: химической, фармацевтической и др. [11, 12].

При введении колеманита ускоряются процессы силикато- и стеклообразования в шихте, существенно облегчается варка стёкол за счёт вовлечения в реакцию силикатообразования большего количества оксида бора, чем в шихте на основе борной кислоты. Образующиеся в ходе реакций боро- и алюмосиликаты кальция способствуют более быстрому переходу тугоплавких компонентов системы в расплав. Однако в процессе термообработки при температуре около 500 °С, шихта на основе колеманита увеличивается в объёме на 10–20 %, что вызвано дегидратацией $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это следует принимать во внимание при производственных варках кальций-алюмоборосиликатного стекла на основе колеманита [9, 10, 13–15].

Также при использовании колеманита сокращаются потери оксида бора при варке стёкол.

Большая его часть в процессе стекло- и силикатообразования находится в химически связанном состоянии: колеманит переходит в борат кальция, а затем в боросиликат кальция. Снижение летучести борного ангидрида позволит повысить качество продукции, уменьшить вредное воздействие B_2O_3 на экологию в целом.

Термостойкие керамические материалы обладают значительным водопоглощением. В настоящее время расширяется использование посудомоечных машин, поэтому стало важным получение материалов, обладающих плотной структурой, что обеспечит улучшение таких свойств изделий как прочность, термическая стойкость и др. [16].

С целью регулирования структурно-технологических факторов производства керамики в состав исходной шихты вводят различные добавки, способные образовывать жидкую фазу в области температур обжига. Преимущество на рынке отдается соединениям бора, которые способны плавиться при пониженных температурах, снижать вязкость и ТКЛР стеклофазы [16]. При этом материалы с их использованием обладают повышенной хим- и термостойкостью, а также механической прочностью [16].

Материалы и методы. Для исследований были использованы стеклоэмали марок ЭСГ-26 и ЭСП-210.

В качестве составных частей шликера для нанесения грунтовой эмали, помимо ЭСГ-26, применяли песок, буру и бентонитовую глину.

Для приготовления экспериментальной покровной эмали использовали песок Кормиловского месторождения, полевошпатовый концентрат, поташ, соду кальцинированную, буру и колеманит следующего химического состава (таблица 1).

Таблица 1

Химический состав колеманита

Химический состав, мас. %			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃
6,85	0,27	35,3	52,49

В качестве подложки использовали стальные пластины марки СТ-3. Стеклоэмали измельчали в фарфоровой ступке. Варка экспериментальной фритты производилась в электрической печи. Сушка и обжиг – в лабораторной муфельной печи СНОЛ–1,6.

Основная часть. Поверхность любого изделия всегда имеет достаточное количество загрязнений, которые влияют на силу сцепления эмали с металлом, а это, в свою очередь, ведёт к появлению дефектов на эмалевом покрытии. Для исследований использовали следующие методы подготовки поверхности образцов: механическое удаление ржавчины и загрязнений с помощью наждачной бумаги, обезжиривание с использованием ацетона.

Шликер наносили на зафиксированные и обработанные пластины методом полива по всей поверхности. Сушка эмали проходила в сушильном шкафу в течение 25 минут при температуре 150 °С. Чтобы избежать обогащения печной атмосферы парами воды, потому что это может повлиять на сцепление эмали с основой, была произведена тщательная сушка эмалевого покрытия.

Наиболее ответственной операцией эмалирования является обжиг грунтовой эмали, в результате чего происходит сцепление покрытия с металлической основой. Для производства эмали по стали проводили расчёт шихты следующего химического состава (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав эмали

Химический состав, мас. %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃
49,0	10,5	7,0	17,0	2,5	14,0

Для определения количества сырьевых материалов в шихте составляли систему уравнений, которую решали с использованием программы Shichta. Для приготовления брикетов все сырьевые компоненты смешивали в нужных пропорциях и увлажняли.

Варка полученных образцов (рис. 1) проводилась в электрической печи с нагревом до 1300 °С в течение 5 часов, затем шла выдержка тиглей, которая длилась 2 часа. После выдержки

следовала студка образцов при комнатной температуре (рис. 2).



Рис. 1. Приготовленные брикеты



Рис. 2. Экспериментальная эмаль

С целью исследований экспериментальной покровной эмали и ЭСП-210, шликера из этих эмалей, наносили на пластины с грунтовой эмалью. Приготовление шликеров проходило путем измельчения в фарфоровой ступке и просеивания через сито 0071. Пропорции шликеров следующие: 100 % эмали, 10 % бентонитовой глины, 50 % воды. Шликер в керамическом сосуде подвергся «старению» в течение 24 часов. На зафиксированные пластины, покрытые грунтовой эмалью, шликер наносили методом полива по всей поверхности, излишки с поверхности удаляли методом разгона массы шликера относительно подложки динамическими воздействиями.

Для определения оптимального температурно-временного режима обжига покрытий, термообработка образцов велась в интервале температур от 825 до 950 °С с шагом 25, продолжительностью 5 мин. Получены следующие результаты по экспериментальной эмали (рисунок 3):

- при температуре 825 °С оплавления эмали не произошло;
- при температурах 850, 875, 900 и 925 °С покрытие оплавилось, но наблюдался недожог эмали;
- при температуре 950 °С получилось ровно оплавленное покрытие с хорошей силой сцепления.

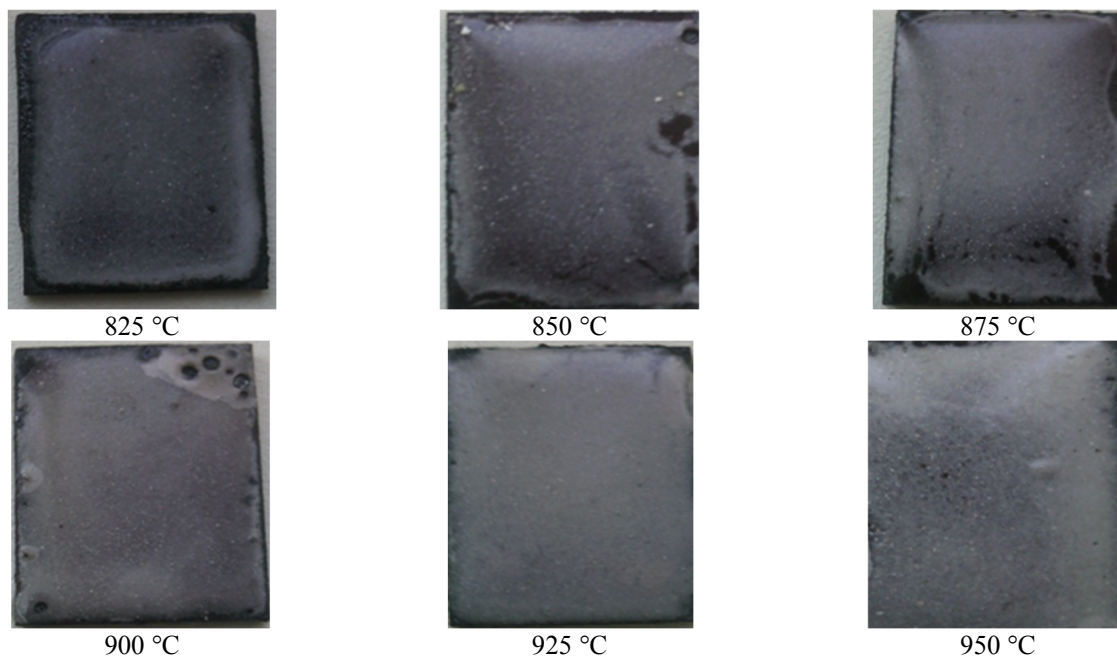


Рис. 3. Образцы после обжига, покрытые экспериментальной эмалью

Получены следующие результаты по эмали ЭСП-210 (рис. 4):

– при температуре 825 °С на образце, покрытом эмалью ЭСП-210, получили ровно оплавленное покрытие с хорошей силой сцепления;

– при температурах 850, 875, 900, 925 и 950 °С покрытие оплавилось, но наблюдался пережог эмали.

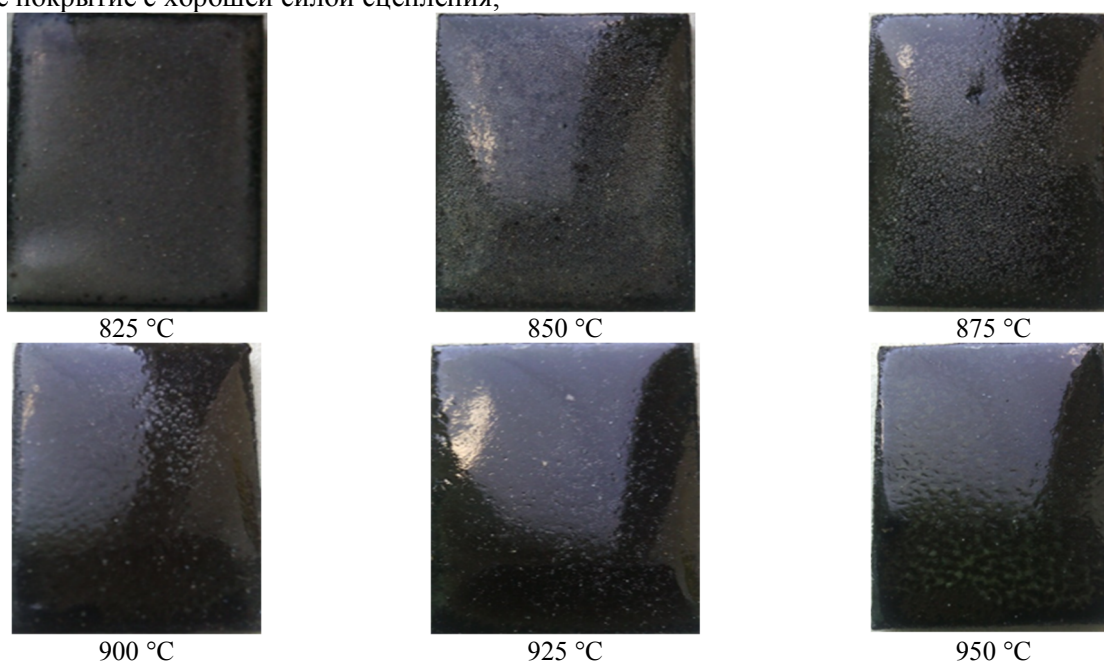


Рис. 4. Образцы после обжига, покрытые эмалью ЭСП-210

Выводы. В ходе эксперимента выявлено, что колеманитом можно частично заменить буру при приготовлении шликера для покровной эмали. Установлено, что полученная экспериментальная эмаль более тугоплавкая, чем эмаль ЭСП-210. Подобранные температурно-временные условия позволили установить, что оптимальной температурой обжига для экспериментального покрытия является 950 °С, а для эмали ЭСП-210 – 825 °С.

Источник финансирования. Программа развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова с использованием оборудования ЦВТ на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Bessmertnyi V.S., Bondarenko N.I., Bondarenko D.O., Makarov A.V., Kochurin D.V., Chuev S.A., Izotova I.A. Energy- and resource-saving technology for obtaining decorative coatings on

sheet glass // *Glass and Ceramics*. 2020. Vol. 77. Issue 3–4. P. 154–156. DOI: 10.1007/s10717-020-00260-1.

2. Бондаренко Н.И., Бондаренко Д.О., Кочурин Д.В., Брагина Л.Л., Яловенко Т.А. Листовые строительные стёкла с защитно-декоративными покрытиями // *Строительные материалы и изделия*. 2019. Т. 2. № 1. С. 11–16. DOI: 10.34031/2618-7183-2019-2-1-11-16.

3. Bondarenko D.O., Strokova V.V., Timoshenko T.I., Rozdol'skaya I.V. Plasma-chemical modification of facing composite material on the basis of hollow glass microspheres with decorative protective coating // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. Vol. 10. Issue 2. P. 445–450. DOI: 10.1134/S2075113319020072.

4. Bondarenko D.O., Strokova V.V. Operating properties of the coating, depending on the composition during plasma-chemical modification // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 341. Article number 012141. DOI: 10.1088/1755-1315/341/1/012141.

5. Bondarenko D.O., Bondarenko N.I., Bessmertnyi V.S., Strokova V.V. Plasma-chemical modification of concrete // *Advances in Engineering Research*. 2018. Vol. 157. P. 105–110. DOI: 10.2991/aime-18.2018.21.

6. Bondarenko N.I., Bondarenko D.O., Valuiskikh K.A. Smalt based on the broken colored container glasses // *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020. Vol. 95. P. 274–279. DOI: 10.1007/978-3-030-54652-6_41.

7. Zhernovaya N.F., Burchakova Y.V., Zhernovoi F.E., Miroshnikov E.V. Low-melting non-frit glazes for construction and artistic ceramics // *Glass and Ceramics*. 2013. Vol. 70. Issue 3–4. P. 104–106. DOI: 10.1007/s10717-013-9519-4.

8. Kovalchenko N.A., Pavlenko Z.V. Waste-bearing decorative glazes for facade ceramics // *Glass and Ceramics*. 2006. Vol. 63. Issue 1–2. P. 26–28. DOI: 10.1007/s10717-006-0027-7.

9. Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А., Бесмертный В.С., Дорохова Е.С., Жерновой Ф.Е.,

Здоренко Н.М., Изотова И.А. Стеклокерамический композит с мультифункциональной колеманитовой добавкой // *Перспективные материалы*. 2016. № 5. С. 51–58.

10. Dorokhova E.S., Zhernovoi F.E., Izotova I.A., Bessmertnyi V.S., Zhernovaya N.F., Tarasova E.E. Shrink-free face material based on cullet and colemanite // *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73. Issue 3–4. P. 103–106. DOI: 10.1007/s10717-016-9835-6.

11. Жерновая Н.Ф., Скурятина Е.Ю., Онищук В.И., Затаковая Р.А. Априорная оценка эффективности и границ применимости колеманита как стекольного сырья // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2017. № 3. С. 70–75. DOI: 10.12737/24710.

12. Ануфрик С.С., Курьян Н.Н., Зноско К.Ф., Жукова И.И. Модификация химического состава и повышение износостойкости полуфриттовой глазури напольной керамической плитки путем добавления плавящего корунда // *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017. № 2. С. 83–94.

13. Dorokhova E.S., Zhernovaya N.F., Bessmertnyi V.S., Zhernovoi F.E., Tarasova E.E. Control of the structure of porous glass-ceramic material // *Glass and Ceramics*. 2017. Vol. 74. Issue 3–4. P. 95–98. DOI: 10.1007/s10717-017-9936-x.

14. Жерновая Н.Ф., Дороганов Е.А., Жерновой Ф.Е., Степина И.Н. Исследование материалов, полученных спеканием в системе «глина – стеклобой» // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2013. № 1. С. 20–23.

15. Onishchuk V.I., Zhernovaya N.F., Skuryatina E.Y., Marieva A.V. Glass formation in the materials system quartz sand – colemanite – soda // *Glass and Ceramics*. 2019. Vol. 75. Issue 9–10. P. 335–339. DOI: 10.1007/s10717-019-00081-x.

16. Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Влияние борсодержащих добавок на свойства литиевой термостойкой керамики // *Труды БГТУ*. № 3. Химия и технология неорганических веществ. 2010. Т. 1. № 3. С. 74–79.

Информация об авторах

Павленко Зоя Владимировна, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: belpavlenko@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Бондаренко Надежда Ивановна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии стекла и керамики. E-mail: bondarenko-71@mail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила 13.10.2020 г.

© Павленко З.В., Бондаренко Н.И., 2020

Pavlenko Z.V., *Bondarenko N.I.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

**E-mail: bondarenko-71@mail.ru*

STUDYING THE POSSIBILITY OF USING COLEMANIT TO OBTAIN ENAMELS ON STEEL

Abstract. *The practical use of boron and its compounds is extremely diverse due to its different properties. About 55 % of boron raw materials are consumed by the glass and ceramic industries for the manufacture of optical glasses, heat-insulating glass fibers, acid-resistant and refractory products, enamels, glazes, porcelain, etc. The paper considers the possibility of using colemanite to obtain enamel over steel. The optimal temperature-time regime of firing has been developed to obtain a high-quality coating and achieve the desired effect. It has been established that colemanite can partially replace cover enamel drill. On the basis of the studies carried out, it was found that the obtained experimental enamel is more refractory than the ESP-210 enamel. The optimal firing temperature for the experimental coating was established – 950 °C, for the ESP-210 coating – 825 °C. For uniform reflow of the experimental coating, a temperature is required that exceeds the reflow temperature of ESP-210 by 125 °C. Colemanite-containing batch was cooked. Cooking was carried out in an electric oven at 1300 °C for 5 hours. For further research, a slip was prepared from the experimental enamel and applied by pouring onto the plates.*

Keywords: *enamels, coating, colemanite, slip, firing, frit.*

REFERENCES

1. Bessmertnyi V.S., Bondarenko N.I., Bondarenko D.O., Makarov A.V., Kochurin D.V., Chuev S.A., Izotova I.A. Energy- and resource-saving technology for obtaining decorative coatings on sheet glass. *Glass and Ceramics*. 2020. Vol. 77. No. 3–4. Pp. 154–156. doi: 10.1007/s10717-020-00260-1.
2. Bondarenko N.I., Bondarenko D.O., Kochurin D.V., Bragina L.L., Yakovenko T.A. Sheet construction glass with protective and decorative coatings [Listovyye stroitel'nyye stokla s zashchitno-dekorativnymi pokrytiyami]. *Construction Materials and Products*. 2019. Vol. 2. No. 1. Pp. 11–16. doi: 10.34031/2618-7183-2019-2-1-11-16. (rus)
3. Bondarenko D.O., Strokova V.V., Timoshenko T.I., Rozdol'skaya I.V. Plasma-chemical modification of facing composite material on the basis of hollow glass microspheres with decorative protective coating. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. Vol. 10. No. 2. Pp. 445–450. doi: 10.1134/S2075113319020072.
4. Bondarenko D.O., Strokova V.V. Operating properties of the coating, depending on the composition during plasma-chemical modification. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 341. Article number 012141. doi: 10.1088/1755-1315/341/1/012141.
5. Bondarenko D.O., Bondarenko N.I., Bessmertnyi V.S., Strokova V.V. Plasma-chemical modification of concrete. *Advances in Engineering Research*. 2018. Vol. 157. Pp. 105–110. doi: 10.2991/aime-18.2018.21.
6. Bondarenko N.I., Bondarenko D.O., Valuiskikh K.A. Smalt based on the broken colored container glasses. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020. Vol. 95. Pp. 274–279. doi: 10.1007/978-3-030-54652-6_41.
7. Zhernovaya N.F., Burchakova Y.V., Zhernovoi F.E., Miroshnikov E.V. Low-melting non-frit glazes for construction and artistic ceramics. *Glass and Ceramics*. 2013. Vol. 70. No. 3–4. Pp. 104–106. doi: 10.1007/s10717-013-9519-4.
8. Kovalchenko N.A., Pavlenko Z.V. Waste-bearing decorative glazes for facade ceramics. *Glass and Ceramics*. 2006. Vol. 63. No. 1–2. Pp. 26–28. doi: 10.1007/s10717-006-0027-7.
9. Zhernovaya N.F., Doroganov E.A., Bessmertnyy V.S., Dorokhova E.S., Zhernovoy F.E., Zdorenko N.M., Izotova I.A. Glassceramic composite with multifunctional colemanite additive [Steklokeramicheskiy kompozit s mul'tifunktsional'noy kolemanitovoy dobavkoy]. *Perspektivnye Materialy*. 2016. No. 5. Pp. 51–58. (rus)
10. Dorokhova E.S., Zhernovoi F.E., Izotova I.A., Bessmertnyi V.S., Zhernovaya N.F., Tarasova E.E. Shrink-free face material based on cullet and colemanite. *Glass and Ceramics*. 2016. Vol. 73. No. 3–4. Pp. 103–106. doi: 10.1007/s10717-016-9835-6.
11. Zhernovaya N.F., Skuryatina E.Y., Onischuk V.I., Zatakovaya R.A. Apriori assessment of the effectiveness and limits of applicability of colemanite as glass raw materials [Apriornaya otsenka effektivnosti i granits primenimosti kolemanita kak stekol'nogo syr'ya]. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*. 2017. No. 3. Pp. 70–75. doi: 10.12737/24710. (rus)
12. Anufrik S.S., Kurian N.N., Znosko C.F., Zhukova I.I. Modification of the chemical structure and the wear-resistance improvement of semifritted glaze of floor ceramic tiles by addition of fused corundum [Modifikatsiya khimicheskogo povysheniya i povysheniye iznosostoykosti polufrittovoy glazuri

napol'noy keramicheskoy plitki putem dobavleniya plavlennogo korunda]. Journal of the Belarusian State University. Physics. 2017. No. 2. Pp. 83–94.

13. Skuryatina E.Y., Onishchuk V.I., Zhernovaya N.F., Zatkovaya R.A. Feasibility study on use of colemanite in the technology of float glass [Issledovaniye vozmozhnosti ispol'zovaniya kolemanita v tekhnologii listovogo stekla]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2016. No. 12. Pp. 200–205. DOI: 10.12737/22804. (rus)

14. Dorokhova E.S., Zhernovaya N.F., Bessmertnyi V.S., Zhernovoi F.E., Tarasova E.E. Control of the structure of porous glass-ceramic material. Glass and Ceramics. 2017. Vol. 74. No. 3–4. Pp. 95–98. doi: 10.1007/s10717-017-9936-x.

15. Zhernovaya N.F., Doroganov E.A., Zhernovoy F.E., Stepina I.N. Materials study, obtained by

sintering in the system of «clay – glass» [Issledovaniye materialov, poluchennykh spekaniyem v sisteme «glina – stekloboy»]. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2013. No. 1. Pp. 20–23.

16. Onishchuk V.I., Zhernovaya N.F., Skuryatina E.Y., Marieva A.V. Glass formation in the materials system quartz sand – colemanite – soda. Glass and Ceramics. 2019. Vol. 75. No. 9–10. Pp. 335–339. doi: 10.1007/s10717-019-00081-x.

17. Kichkailo O.V., Levitsky I.A. Influence of boron-containing additives on the properties of lithium heat-resistant ceramics [Vliyaniye borsoderzhashchikh dobavok na svoystva litiyevoy termostoykoy keramiki]. Trudy BGTU. No. 3. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv. 2010. Vol. 1. No. 3. Pp. 74–79. (rus)

Information about the authors

Pavlenko, Zoya V. PhD, Assistant professor. E-mail: belpavlenko@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Bondarenko, Nadezhda I. PhD. E-mail: bondarenko-71@mail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received 13.10.2020

Для цитирования:

Павленко З.В., Бондаренко Н.И. Изучение возможности использования колеманита для получения эмалей по стали // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2020. № 10. С. 57–62. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-10-57-62

For citation:

Pavlenko Z.V., Bondarenko N.I. Studying the possibility of using colemanite to obtain enamels on steel. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2020. No. 10. Pp. 57–62. DOI: 10.34031/2071-7318-2020-5-10-57-62