

sodium silicate and isocyanate]. *Polymer Journal*, 2011, vol. 3, pp. 228-233. (in Ukrainian).

11. Ishchenko S.S., Budzinska V.L., Denisenko V.D., Lebedev E.V. Modyfikatsiya sylikatu natriyu e-kaprolaktamom [Modification of sodium silicate by e-caprolactam]. *Polymer Journal*, 2008, vol. 30, no. 4, pp. 271-275. (in Ukrainian).

12. Budzinska V.L., Lebedev E.V. Organo-neorganichni kompozyty na osnovi sylikatu natriyu ta poliizotsianatu, modifikovanogo uretanovmishnymy oligomeramy [Organic-inorganic

composites on the basis of sodium silicate which are modified by polyisocyanates oligomers containing urethane]. *Polymer Journal*, 2013, no. 3, pp. 298-303. (in Ukrainian).

13. Ayler R., *Khimiya kremnezema* [Chemistry of silica]. Mir, Moscow, 1982. 1127 p. (in Russian).

14. Kornev V.I., Danilov V.I., *Zhidkoe i rastvorimoe steklo* [Liquid and soluble glass]. Stroyizdat, St. Petersburg, 1996. 216 p. (in Russian).

УДК 666 293.521

В.І. Голєус, Р.І. Кислична, Т.І. Нагорна, Т.І. Козирєва, С.Ю. Науменко, С.М. Нікітчук, Ан.А. Салєй

БЕЗГРУНТОВІ СКЛОЕМАЛІ ДЛЯ СТАЛЕВИХ ТРУБ ГАРЯЧОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Використання безгрунтових емалевих покриттів є актуальним на сучасному етапі розвитку емальовальної галузі промисловості, так як дозволяє значно збільшити термін слугування трубопроводів. Результатом виконаного аналізу відомих емалей, що використовуються для захисту від корозії сталевих труб холодного та гарячого водопостачання є узагальнення типових складів із заданим комплексом фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик. Враховуючи межі вмісту компонентів та властивості вказаних емалей в якості базової для досліджень вибрано наступну оксидну систему: $\text{Na}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. З використанням методу математичного планування експерименту та врахуванням визначених властивостей безгрунтових емалей, що можуть використовуватись для емальовання сталевих труб систем гарячого водопостачання, розроблено нові склади емалей. Отримано безгрунтові емалі, визначено за відповідними методиками властивості фрит і покриттів і виконано аналіз властивостей дослідних та промислової емалей. За комплексом властивостей фрит і покриттів визначено кращу емаль, яку запропоновано сплавити і дослідити в промислових умовах

Ключові слова: безгрунтові склопокриття, сталеві труби, гаряче та холодне водопостачання, математичні моделі, шлікер, властивості емалей, хімічна стійкість, водостійкість.

Вступ

В технічно розвинутих країнах приділяється значна увага розробці хімічного складу та технології виробництва нових склоемалей різного функціонального призначення. При цьому викликає значний інтерес виробництво сталевих труб з антикорозійними покриттями та застосування їх, наприклад, у системах холодного та гарячого водопостачання. Так, випуск сталевих труб в США з антикорозійними склоемалевими покриттями є близьким за обсягом до виробництва труб із нержавіючих сталей.

Проте в Україні, порівняно з іншими країнами, використання та виробництво сталевих труб з антикорозійними склоемалевими покриттями поширено ще недостатньо. Тому, збільшення частки емальованих труб в загальному обсязі

вітчизняної трубопрокатної продукції буде сприяти підвищенню її конкурентної здатності, як на внутрішньому так і на зовнішньому ринках. Вказане прямо пов'язане з вдосконаленням технології одержання антикорозійних склопокриттів та поліпшення їх якісних показників.

Традиційна технологія емальовання сталевих виробів передбачає одержання двошарових покриттів: ґрунтового та покривного. При виготовленні емальованих сталевих труб за шлікерною технологією, як правило, обмежуються одержанням тільки одного шару склопокриття, який одночасно поєднує властивості та призначення ґрунтових і покривних емалей. Одношарові покриття, в порівнянні з двошаровими, є більш дешевими, проте їх експлуатаційні характеристики значно поступаються двошаровим. Це обу-

© В.І. Голєус, Р.І. Кислична, Т.І. Нагорна, Т.І. Козирєва, С.Ю. Науменко, С.М. Нікітчук, Ан.А. Салєй, 2015

мовлено складністю вибору склофрити, яка б за комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей забезпечувала одержання суцільного та міцно зчепленого зі сталлю захисного склопокриття з достатньо високою стійкістю до дії хімічних реагентів.

В зв'язку з цим, метою даної роботи є розробка оптимального хімічного складу склофрит як основи для одержання на внутрішніх поверхнях труб за шлікерною технологією (1С-1F) безгрунтових емалевих покриттів з поліпшеними антикорозійними властивостями.

Методи дослідження та їх результати

Традиційно основою розробки нових складів емалей є інформація про закономірності впливу їх компонентів на технологічні властивості емалевих фрит та експлуатаційні властивості покриттів, які одержані на їх основі. Джерелом такої інформації є експеримент, який є досить трудомістким і витратним. Зменшити обсяг експериментальної роботи можна за рахунок використання комп'ютерної техніки і розрахункових методів оцінювання властивостей емалей залежно від їх складу.

В зв'язку з цим в роботі з використанням математичних моделей [1–5], які описують залежність властивостей боросилікатних емалей від вмісту в них оксидних компонентів, було здійснено вибір декількох склофрит для експериментальної перевірки можливості одержання на їх основі безгрунтових емалевих покриттів з поліпшеними антикорозійними властивостями. Оптимізацію хімічного складу дослідних склофрит виконували методом нелінійного програмування [6,7]. Для цього була складена математична модель оптимізаційної задачі, в якій передбачено задані значення технологічних та експлуатаційних властивостей емалей, а також граничні межі вмісту в них найбільш вірогідних компонентів. В залежності від цільової функції та заданих значень властивостей для експериментальної перевірки таким чином обрано шість склофрит, хімічний склад яких надано в табл. 1, в якій також наведено для порівняння хімічний склад промислової склофрити 25ЦМ, яка використовується на ПАТ «Емальхімпром» м. Кременчук.

Шихти дослідних стекел готували з використанням наступних сировинних матеріалів: кварцового піску, натрієвої та калієвої селітри, соди кальцінованої, бури кристалічної, барію вуглекислого, триполіфосфату натрію, крейди, оксидів кобальту та міді, цирконового концентрату, діоксиду титану, залізної окалини, кремнефтористого натрію та марганцевої руди. Варіння стекел виконували в лабораторній електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами при температурі 1260–1280°C протягом 1 год.

Таблиця 1
Хімічний склад дослідних склофрит, мас.%

Компоненти	Номери фрит						
	25ЦМ	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	59,72	44,17	53,27	55,15	54,50	53,57	54,14
Na ₂ O	18,0	15,22	15,09	17,54	16,95	16,83	16,85
K ₂ O	4,75	9,52	10,03	5,60	5,61	5,54	5,26
B ₂ O ₃	5,87	12,06	12,70	8,66	8,53	7,95	5,93
CaO	2,35	1,68	–	3,49	2,43	1,68	0,83
Al ₂ O ₃	3,91	–	0,77	–	–	–	–
BaO	–	6,65	–	–	2,74	4,61	6,85
P ₂ O ₅	–	0,51	0,54	–	–	–	–
CoO	0,39	0,54	0,57	0,87	0,57	0,84	0,84
CuO	–	–	–	–	–	0,60	0,59
ZrO ₂	1,2	3,56	0,94	2,88	2,83	2,77	2,75
MnO	–	2,05	1,82	0,83	2,17	0,80	–
TiO ₂	1,96	3,46	3,65	4,97	3,67	3,60	5,95
MnO ₂	1,17	–	–	–	–	–	–
CaF ₂	7,68	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	–	0,58	0,61	–	–	1,20	–
F*	–	1,12	3,35	3,05	5,26	5,14	4,85

Примітка: *) – понад 100,0 мас.%.

Готові склорозплави, гомогенність яких перевіряли пробою на «нитку», гранулювали виливанням їх на воду.

Для дослідних фрит були визначені водостійкість, кислотостійкість (ТУ У 24.3-30732521-001:2008) [8], розтічність емалевого розплаву при температурах випалу покриттів, результати яких наведені в табл. 2.

Для одержання зразків емалевих покриттів використовували шлікери, які готували помелом дослідних фрит в фарфорових кульових млинах за рецептом ПАТ «Емальхімпром» з наступними млиновими добавками: глина часів-ярьська, кварцовий пісок, поташ, нітрит натрію, молібденовокислий амоній, бура та вода. Одержані таким чином емалеві шлікери після «старіння» протягом 48 год наносили методом обливу на попередньо підготовлені сталеві зразки і елементи труб та випалювали в електричній муфельній печі в інтервалі температур 850–900°C.

На зразках дослідних емалевих покриттів були визначені наступні їх експлуатаційні характеристики: водо-, луго- та кислотостійкість, термостійкість, міцність зчеплення при ударі (ТУ 1396-002-17213088-06) [9]. Результати цих визначень наведені в табл. 3.

Обговорення результатів експериментів

Можна вважати, що основою для одержання захисних покриттів з підвищеною стійкістю до дії холодної та гарячої води можуть бути склофрити, які характеризуються високими показниками з водостійкості. З даних табл. 2 видно, що водостійкість всіх запропонованих скло-

Таблиця 2

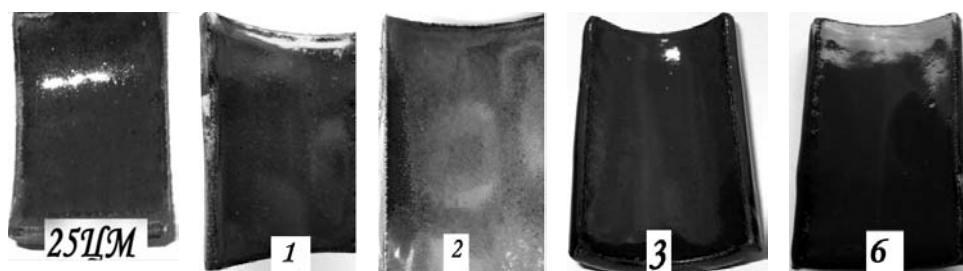
Властивості дослідних склофрит

Найменування властивостей	Номери фрит						
	25ЦМ	1	2	3	4	5	6
Клас водостійкості	3/98	1/98	1/98	1/98	2/98	2/98	1/98
Кількість НСІ, яка витрачена на титрування водної витяжки, см ³ /г	0,37	0,01	0,04	0,10	0,11	0,12	0,04
Втрати маси склофрити після кип'ятіння в НСІ (20%) протягом 2 год, %	4,6	42,5	42,3	2,8	17,5	24,7	1,7
Розтічність розплаву при 860 ⁰ С, мм	31,0	30,3	33,5	30,0	33,0	33,0	33,5

Таблиця 3

Властивості емалевих покриттів

Найменування властивостей покриттів	Номери емалей				
	25ЦМ	1	2	3	6
Оптимальна температура випалу емалевих покриттів, ⁰ С	890	870	870	860	860
Час випалу емалевих покриттів, хв	10	7	7	6	6
Втрати маси покриття після кип'ятіння в НСІ (конц. 20%) протягом 4 год, мг/см ²	0,16	Руйнування покриття з оголенням металу		0,52	0,71
Втрати маси покриття після кип'ятіння в NaOH (конц. 4%) протягом 4 год, мг/см ²	0,54	0,11	0,39	0,06	0,02
Втрати маси покриття після кип'ятіння в дистильованій воді протягом 48 год, мг/см ²	0,16	0,08	0,02	0,15	0,04
Термостійкість, ⁰ С	260	350	360	350	360
Міцність зчеплення при ударі, Дж	2,8	4,0	5,0	4,0	5,0



Зовнішній вигляд дослідних безгрунтових покриттів на фрагментах труби

фрит відповідає 1–2 гідролітичному класу і значно перевищує водостійкість виробничої склофрити 25ЦМ (3 клас). Проте, в порівнянні зі склофритом 25ЦМ, більшою кислотостійкістю відрізняються тільки склофрити за номерами 3 та 6. Найбільшою втратою маси від дії стандартного розчину соляної кислоти характеризувались зерна склофрит № 1 та № 2. При цьому необхідно відмітити, що після дії кислоти колір фрит змінився із темно-синього на білий, що свідчить про значне виловування з склофрити забарвлюючого компонента оксиду СоО, який сприяє також зчепленню емалевого покриття зі сталлю. Наведені в табл. 2 значення розтічності емалевого розплаву дають підставу вважати, що покриття можуть бути сформовані випалом в температурному інтервалі 850–900⁰С.

Враховуючи відмічене для пробного емалювання було обрано склофрити, які за водостійкістю відповідають 1-му гідролітичному класу, а саме № 1–№ 3 та № 6.

З даних наведених в табл. 3 видно, що ема-

леві покриття на основі дослідних фрит можуть бути одержані випалом при дещо нижчій температурі та за більш короткій термін ніж покриття, які одержані на основі склофрити 25 ЦМ. Результати оцінювання кислото-, луго- та водостійкості покриттів підтверджують відоме положення, яке засвідчує що основою для одержання антикорозійних покриттів можуть бути, як правило, склофрити з підвищеною стійкістю до дії хімічних реагентів. Проте необхідно також враховувати те, що їх захисні властивості суттєво залежать від наявності в покриттях різноманітних дефектів, які зменшують їх суцільність. Так візуальний аналіз дослідних покриттів (рисунок) показав, що найменш дефектними є покриття на основі склофрити № 6, яка у поєднанні з високою її хімічною стійкістю (табл. 2) забезпечує відповідно і одержання покриттів з найкращими захисними показниками (табл. 3). Вказані покриття характеризуються також найбільшими показниками з термостійкості та міцності зчеплення зі сталлю.

Висновок

З використанням математичних моделей, які описують залежність властивостей боросилікатних емалей від вмісту в них оксидних компонентів, розроблено в оксидній системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ склофрити, краща з яких в порівнянні з виробничою склофритною 25ЦМ додатково вміщує BaO і CuO та забезпечує одержання на внутрішніх поверхнях труб безгрунтових захисних покриттів з поліпшеними антикорозійними властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Голєус В.И., Маховская И.А. Расчет термического коэффициента линейного расширения боросиликатных стекол // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – № 32. – С.50-53.
2. *Водоустойчивость* эмалевых покрытий / Голєус В.И., Рубанова О.Н., Нагорная Т.И., Козырева Т.И., Рыжова О.П. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012 – № 5. – С.165-168.
3. Голєус В.И., Салей Ан.А. Расчет вязкости эмалевых стекол в области температур размягчения // Стекло и керамика. – 2014. – № 9. – С.38-40.
4. Голєус В.И., Салей Ан.А. Расчет вязкости расплавов боросиликатных эмалей в зависимости от их состава и температуры // Вопр. химии и хим. технологии. – 2014. – № 5. – С.149-153.
5. Goleus V.I., Shul'ga T.F. Calculation of the resistivity of silicate and borosilicate glasses as a function of their composition and temperature // Glass physics and chemistry. – 2010. – Vol.36. – № 5. – P.575-578.
6. Голєус В.И. Математичне моделювання та застосування ЕОМ в хімічній технології. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 103 с.
7. Голєус В.И. Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств // Информ. вестник обществ. орган. «Украинская ассоциация эмалировщиков». – Харьков, 2008. – Вып.2. – С.20 – 35.
8. ТУ У 24.3-30732521-001:2008. Гранулят склоемалі марки 25Ц. Технічні умови. – Вид-во стандартів ТОВ «Емаль-сервіс». – Введ. 04.06.2008. – 20 с.
9. ТУ 1396-002-17213088-06. Трубы стальные и соединительные детали трубопроводов с внутренним силикатно-эмалевым покрытием. – Взамен ТУ 1390-001-01297858-96 – Госстандарт России, ВНИИ стандарт, 2006. – 7 с.

Надійшла до редакції 03.11.2015

GROUND-FREE ENAMEL COATINGS FOR STEEL PIPES IN HOT WATER SUPPLY

V.I. Goleus, R.I. Kislichnaya, T.I. Nagornaya, S.U. Naumenko, T.I. Kozyreva, S.N. Nikitchuk, An.A. Salei

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The use of ground-free enamels is a topical problem in actual enameling industry as it allows increasing significantly the service life of pipelines. We discussed here the result of the analysis of known enamels which are used for corrosion protection of steel pipes in cold and hot water supply. We generalized typical compositions of enamels with a given set of physical, chemical and performance properties. Taking into account the limits of components content and the properties of the enamels, we selected the following oxide system $\text{Na}_2\text{O}-\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ as a basic one for further investigations. We developed new enamels compositions using the method of mathematical experiment planning and with due regard for the determined properties of ground-free enamels which can be used for enameling steel pipes in hot water supply systems. Ground-free enamels are obtained; the properties of the frit and coatings are determined using appropriate methods; the analysis of the properties of both enamels under question and industrial ones is performed. The best enamel coatings are chosen on the basis of the complex analysis of their properties; this enamel is recommended to be fritted and checked in factory testing.

Keywords: ground-free enamel coatings; steel pipelines; hot and cold water supply; enamels properties; water resistance; viscosity.

REFERENCES

1. Goleus V.I., Mahovskaya I.A. Raschet termicheskogo koeficienta linejnogo rasshirenija borosilikatnyh stekol [The calculation of the thermal expansion coefficient of borosilicate glasses]. *Vestnik NTU «KhPI»*, 2004, no. 32, pp. 50-53. (in Russian).
2. Goleus V.I., Rubanova O.N., Nagornaya T.I., Kozyreva T.I., Ryzhova O.P. Vodoustoichivost' emaleykh pokrytii [Water resistance of enamel coatings]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 5, pp. 165-168. (in Russian).
3. Goleus V.I., Salei An.A. Raschet v'язkosti emaleykh stekol v oblasti temperatur razmiagcheniya [The calculation of viscosity in the range of glass enamel softening temperature]. *Steklo i Kераmika*, 2014, no. 9, pp. 38-40. (in Russian).
4. Goleus V.I., Salei An.A. Raschet v'язkosti rasplavov borosilikatnykh emalei v zavisimosti ot ikh sostava i temperatury [The calculation of the viscosity of molten borosilicate enamels as a function of their composition and temperature]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2015, vol. 1, pp. 44-47. (in Russian).
5. Goleus V.I., Shul'ga T.F. Calculation of the resistivity of silicate and borosilicate glasses as a function of their composition and temperature. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 5, pp. 575-578.
6. Goleus V.I., *Matematychnе modelyuvann'ya ta zastosuvann'ya EOM v khimichniiy tekhnologii* [Mathematical modeling and computer applications in chemical technology]. UDKhTU Publishers, Dnipropetrovs'k, 2003. 103 p. (in Ukrainian).
7. Goleus V.I. Proektirovanie sostavov emalei s zadannym kompleksom svoistv [Design of the compositions of enamels with a given complex of properties]. *Inform. Vestnik Obshhestv. Organ. «Ukrainskaya Assotsiatsiya Emalirovshchikov»*, 2008, vol. 2, pp. 20-35. (in Russian).
8. *Ukrainian Specifications «Granul'yat skloemali marki 25C»*, no. TU U 24.3-30732521-001:2008 [Granulated material of 25C enamel]. TOV Emal'-servis Publishers, Kyiv, 2008. 20 p. (in Ukrainian).
9. *Russian Specifications «Truby stal'nye i soedinitel'nye detali truboprovodov s vnutrennim silikatno-emalievym pokrytiem»*, no. TU 1396-002-17213088-06 [Steel pipes and fittings for pipelines with internal silicate-enamel coating]. Gosstandart Rossii, VNIИ Standart Publishers, Moscow, 2006. 7 p. (in Russian).