

В.И. Голеус, А.А. Салей

## РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ РАСПЛАВОВ БОРОСИЛИКАТНЫХ ЭМАЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

С использованием метода множественной корреляции разработано уравнение регрессии для расчета вязкости расплавов боросиликатных эмалевых стекол в зависимости от их состава и температуры. Коэффициенты регрессии определены методом наименьших квадратов с использованием экспериментально-статистической выборки стекол, составы которых и значения их вязкости взяты из электронной базы данных SciGlass. В зависимости от состава стекол выборочные значения вязкости расплавов в температурном интервале 885–1825 К изменялись в пределах от  $10^{0,13}$  до  $10^7$  П, а выборочное среднее значение  $\lg \eta$  и его среднеквадратичное отклонение равны  $3,56 \pm 1,28$  П. Разработанная математическая модель адекватна экспериментальным данным и позволяет рассчитывать  $\lg \eta$  расплавов боросиликатных стекол со среднеквадратичным отклонением  $\pm 0,2$  П. Указанная точность является вполне достаточной при выборе состава стеклофритт для получения эмалевых покрытий с заданным температурным интервалом обжига. Анализ изменения вязкости боросиликатных расплавов в зависимости от содержания в их составе базовых компонентов  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  показал, что эмалевые покрытия с температурой обжига менее  $950^\circ\text{C}$  можно получить на основе стеклофритт, в составах которых содержание  $\text{SiO}_2$  должно быть не более 55 мол.% при суммарном содержании базовых компонентов равном  $80 \pm 3$  мол.%.

**Ключевые слова:** эмаль, вязкость, математическое моделирование, уравнение регрессии, температура обжига.

### Введение

Эмалированные изделия из черных и цветных металлов широко применяются в быту, строительстве, электротехнике, химическом и пищевом машиностроении, а также других областях науки и техники. Комплекс эксплуатационных и технологических свойств, которым должны удовлетворять эмалевые покрытия, определяется их назначением и свойствами металлических подложек, на которые они нанесены [1].

В связи с этим количество составов эмалевых стеклофритт, которые применяются в технологии эмалирования различных металлов, является достаточно большим и с расширением областей использования эмалированных изделий постоянно увеличивается. Это вызывает необходимость в совершенствовании и оптимизации уже известных составов эмалей, а также разработки новых составов эмалевых фритт и покрытий на их основе.

Современный технический прогресс требует ускоренного решения технических задач связанных с разработкой новых составов эмалей и внедрения их в производство. Однако традици-

онные методы проектирования новых составов эмалей являются не эффективными, так как требуют выполнения значительного количества экспериментов, которые, как правило, являются достаточно трудоемкими и дорогостоящими. Уменьшить объем экспериментальных исследований можно за счет использования компьютерной техники, а также расчетных методов оценки свойств стекол и эмалевых покрытий в зависимости от их состава.

Большинство эмалевых покрытий получают по шликеро-обжиговой или порошково-обжиговой технологии. Указанная технология предусматривает использование эмалевых фритт, которые при температурах обжига характеризуются определенными значениями вязкости ( $\eta$ ).

Как известно [1–3] формирование стекловидных покрытий на подложках из различных материалов возможно при условии, что при температурах обжига покрытий расплав стекла имеет вязкость равную 500–5000 П. Температура обжига эмалевых покрытий, как правило, не превышает  $950^\circ\text{C}$ .

Поэтому при проектировании новых соста-

вов покрытий с заданным температурно-временным режимом их обжига необходимо учитывать закономерности изменения вязкости расплавов стеклофритт от их оксидного состава. С практической точки зрения наиболее удобной формой обобщения этих закономерностей может быть математическое моделирование, как основа метода расчета вязкости эмалей в зависимости от их состава и температуры.

Известные методы [4] расчета вязкости стеклообразующих расплавов разработаны в основном для стекол, составы которых включают небольшое количество компонентов. В тоже время методов расчета вязкости многокомпонентных расплавов, с помощью которых можно достаточно точно оценить температурный режим обжига эмалей и других стеклопокрытий, разработано еще недостаточно.

В связи с этим цель настоящей работы – разработка экспериментально-статистическими методами математической модели для расчета вязкости расплавов многокомпонентных боросиликатных стекол в зависимости от их состава и температуры, а также установление основных тенденций изменения температуры обжига эмалевых покрытий в зависимости от содержания в их составе базовых компонентов.

#### Расчетная часть

Для описания вязкости стеклообразующих расплавов выбрано следующее уравнение регрессии:

$$\lg \eta = \sum_{i=1}^n a_i \cdot x_i + \frac{\sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i}{T} + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}, \quad (1)$$

где  $a_i, b_i, C, D$  – коэффициенты регрессии;  $\lg \eta$  – десятичный логарифм вязкости ( $\Pi$ );  $x_i$  – содержание  $i$ -го оксида в стекле (независимая переменная), мол.%;  $i$  – номер оксида в стекле, изменяется от 1 до  $n$ ;  $n$  – количество компонентов ( $n=24$ );  $T$  – температура, К.

Значения коэффициентов регрессии в уравнении (1) определялись методом наименьших квадратов [5]. Для этого с использованием электронной базы данных SciGlass [6] составлена экспериментальная выборка, которая включала составы стекол, экспериментальные значения их вязкости, а также температуру, при которой они были определены. При составлении экспериментальной выборки учитывали также то, что в составах большинства промышленных эмалей для стали и цветных металлов суммарное содержание базовых компонентов  $\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$ , как правило, не превышает 90 мол.% при одновременном содержании других компонен-

тов не более 25 мол.%.

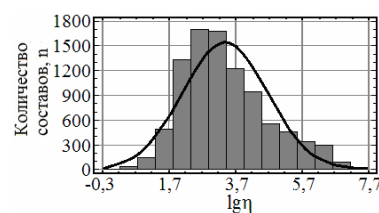


Рис. 1. Гистограмма выборочных значений вязкости в интервале температур 885–1825 К

В зависимости от состава стекол выборочные значения вязкости расплавов в температурном интервале 885–1825 К изменялись в пределах от  $10^{0,13}$  до  $10^7$  П, а выборочное среднее значение  $\lg \eta$  и его среднеквадратичное отклонение равны  $3,56 \pm 1,28$ . Из рис. 1 следует, что зависимая переменная ( $\lg \eta$ ) подчиняется нормальному закону распределения случайных величин.

Численные значения коэффициентов регрессии в уравнении (1) приведены в таблице. Проверка значимости коэффициентов регрессии по  $t$ -критерию Стьюдента показала, что большинство коэффициентов регрессии значительно отличаются от нуля.

Точность предсказания значений  $\lg \eta$  по уравнению (1) оценивали сравнением остаточной дисперсии  $S_{\text{ост}}^2$  с выборочной дисперсией  $S_{\eta}^2$  [5], а также корреляцией между расчетными и экспериментальными значениями  $\lg \eta$  (рис. 2).

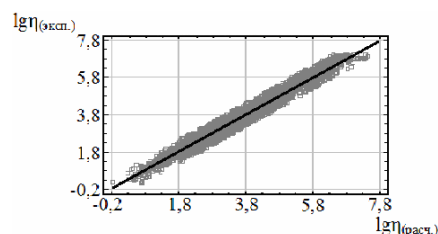


Рис. 2. Корреляция между экспериментальными и расчетными значениями вязкости ( $\lg \eta$ )

Расчетные значения указанных дисперсий показали, что  $S_{\text{ост}}^2 = 0,04$  значительно меньше  $S_{\eta}^2 = 1,64$ . Это, а также данные рис. 2 дают основание полагать, что предложенная математическая модель (1) адекватна экспериментальным данным и позволяет рассчитывать  $\lg \eta$  расплавов эмалевых стекол со среднеквадратичным отклонением  $\pm 0,2$  ( $\Pi$ ). Указанная точность является вполне достаточной при выборе состава эмалевых стеклофритт для получения покрытий с заданным температурным интервалом обжига.

#### Результаты и их обсуждение

Основой составов большинства промышленных эмалей для стали и цветных металлов являются боросиликатные стекла, в которых

Значения коэффициентов регрессии в уравнении (1) и их среднеквадратические отклонения

№ п/п	Компоненты стекла	Обозначение независимых переменных	Коэффициенты регрессии и их среднеквадратические отклонения		Пределы изменения содержания компонентов (мол.%) и температуры
			$a_i$	$b_i$	
1	SiO <sub>2</sub>	x <sub>1</sub>	0,00473±0,001	126,9±12	35–88
2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>2</sub>	-0,13479±0,005	198,5±13	0–25
3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	x <sub>3</sub>	-0,21058±0,035	495,6±49	0–7
4	TiO <sub>2</sub>	x <sub>4</sub>	0,03304±0,007	3,1*±14	0–25
5	ZrO <sub>2</sub>	x <sub>5</sub>	-0,16234±0,016	462,9±27	0–10
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>6</sub>	0,00052*±0,006	206,4±14	0–10
7	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>7</sub>	0,22144±0,022	–	0–8
8	Li <sub>2</sub> O	x <sub>8</sub>	0,09048±0,006	-150,7±14	0–15
9	Na <sub>2</sub> O	x <sub>9</sub>	0,01268±0,002	2,4*±12	10–40
10	K <sub>2</sub> O	x <sub>10</sub>	0,02269±0,007	7,5*±15	0–15
11	MgO	x <sub>11</sub>	-0,03881±0,005	168,8±14	0–20
12	CaO	x <sub>12</sub>	-0,11192±0,003	217,7±12	0–27
13	SrO	x <sub>13</sub>	-0,06814±0,010	147,1±18	0–25
14	BaO	x <sub>14</sub>	-0,04425±0,007	93,3±15	0–25
15	ZnO	x <sub>15</sub>	-0,08269±0,009	183,9±17	0–25
16	CdO	x <sub>16</sub>	-0,05272±0,012	110,2±18	0–25
17	PbO	x <sub>17</sub>	0,03634±0,004	-44,9±13	0–33
18	MnO	x <sub>18</sub>	0,00911*±0,012	40,6±19	0–20
19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x <sub>19</sub>	-0,0106*±0,009	49,2±17	0–20
20	FeO	x <sub>20</sub>	0,27389±0,077	-347,1±99	0–15
21	CoO	x <sub>21</sub>	-0,03941±0,013	101,7±21	0–20
22	NiO	x <sub>22</sub>	0,03593*±0,025	-15,1*±42	0–20
23	CuO	x <sub>23</sub>	0,04338±0,017	-39,2±24	0–20
24	F**	x <sub>24</sub>	-0,01546±0,003	–	0–20
25	–	T	C=-11997,6±1242		885–1825 К
26	–	T <sup>2</sup>	D=7,89396·10 <sup>6</sup> ±1,61·10 <sup>5</sup>		–

Примечание: \*) – коэффициенты, значения которых не значимо отличаются от нуля; \*\*) – количество грамм-атомов фтора на 100 молей стекла.

суммарное содержание базовых компонентов Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> равно 80±3 мол.%. Поэтому вязкость их расплавов при температуре обжига покрытий будет определяться, прежде всего, содержанием указанных компонентов. Это подтверждается графиками, которые приведены на рис. 3–4.

Предварительный анализ зависимостей вязкости от содержания базовых компонентов показал их линейную зависимость, что предопределяет возможность расширения границ содержания применяемых компонентов стекла.

Из данных (рис. 3,а) следует, что эмалевые покрытия с температурой обжига менее 950°С можно получить на основе боросиликатных стеклофритт с содержанием не менее 20 мол.% Na<sub>2</sub>O и более 5 мол.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение содержания в стеклофриттах этих компонентов больше указанных значений способствует значительному снижению температуры обжига эмалевых покрытий. При этом необходимо отметить, что среди компонентов, которые наиболее часто входят в составы различных эмалей, оксид титана в наибольшей степени способствует снижению тем-

пературы обжига покрытий (рис. 3,б). Увеличение в составе эмали содержания TiO<sub>2</sub> вместо Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, BaO, MnO и других оксидов дает возможность снизить температуру обжига покрытий более чем на 50°С.

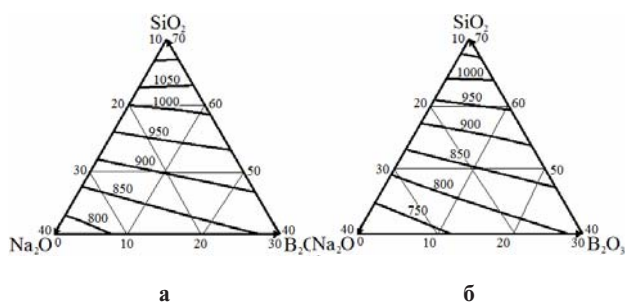


Рис. 3. Зависимость температуры, при которой lgη=3,5 (П), от содержания базовых компонентов в эмалевых стеклах следующих составов, мол.%:  
 а) xNa<sub>2</sub>O-yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(80-x-y)SiO<sub>2</sub>·3TiO<sub>2</sub>·17(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MeO);  
 б) xNa<sub>2</sub>O-yB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(80-x-y)SiO<sub>2</sub>·13TiO<sub>2</sub>·7(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MeO)

Значительному снижению вязкости эмалевого расплава и соответственно температуры обжига покрытий способствует замена в его со-

составе  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  (рис. 4). При введении в состав эмалевого стекла  $\text{Li}_2\text{O}$  в количестве 15–20 мол.% температура, при которой вязкость расплава равна  $10^{3.5}$  П, достигает значений менее  $600^\circ\text{C}$  и достаточна для получения покрытий на алюминии.

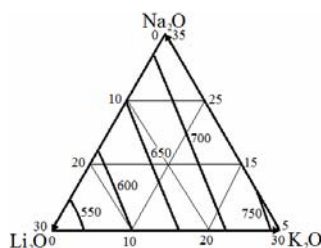


Рис. 4. Зависимость температуры, при которой  $\lg\eta=3,5$  (П), от содержания базовых компонентов в эмалево-стекле следующего состава, мол.%:  
 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (35-x-y)\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 13\text{TiO}_2 \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MeO})$

### Выводы

Экспериментально-статистическими методами разработана математическая модель, которая с точностью достаточной для обоснованного выбора состава и температуры обжига эмалевых покрытий описывает зависимость вязкости расплавов многокомпонентных боросиликатных стеклофритт от их состава и температуры.

Установлены основные тенденции изменения температуры обжига эмалевых покрытий в зависимости от содержания в их составе базовых компонентов  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Технология эмали и защитных покрытий* / Брагина Л.Л., Зубехин А.П., Белый Я.И. и др. — Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. — 484 с.
2. *Штейнберг Ю.Г.* Стекловидные покрытия для керамики. — Л.: Стройиздат, 1978. — 200 с.
3. *Голеус В.И.* Проектирование составов эмалей с заданным комплексом свойств // Информ. вестник обществ. орган. «Украинская ассоциация эмалировщиков». — Харьков, 2008. — Вып.2. — С.20-35.
4. *Дерябин В.А., Углинских М.Ю., Галлямова А.Р.* Аддитивные методы расчета свойств эмалей // Стекло и керамика. — 2008. — № 12. — С.33-34.
5. *Колесников В.Л., Жарский И.М., Урбанович П.П.* Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем: учеб. пособие — Минск: БГТУ, 2004. — 532 с.
6. *База данных SciGlass-7.4 MDL Information System.* — San Leandro, CA, 2003. — Режим доступа: <http://www.sciglass.info>.

### THE CALCULATION OF THE VISCOSITY OF MOLTEN BOROSILICATE ENAMELS AS A FUNCTION OF THEIR COMPOSITION AND TEMPERATURE

V.I. Goleus, An.A. Saley

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Using a multiple regression method, a correlation equation is developed which allows calculating the viscosity of molten borosilicate enamels as a function of their composition and temperature. The regression coefficients are determined by the least-squares method using the experimental-statistical sample of glasses which compositions and viscosity are taken from the electronic database SciGlass. Depending on the composition of glass samples, the values of the melt viscosity change in the range from  $10^{0.13}$  to  $10^7$  P in the temperature range from 885 to 1825 K, the sample mean of  $\lg\eta$  and its standard deviation being equal to  $3.56 \pm 1.28$  P. The proposed mathematical model is adequate to the experimental data; it allows calculating the values of  $\lg\eta$  for the melt borosilicate glasses with a standard deviation of  $\pm 0.2$  P. Such accuracy is quite sufficient for the selection of glass frits composition for the enamel coatings with the specified firing temperature range. The analysis of the changes in the viscosity of borosilicate melts as a function of  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  content in their composition shows that the enamel coatings can be obtained on the basis of glass frit with a firing temperature less than  $950^\circ\text{C}$ ; to this end, the  $\text{SiO}_2$  content should be less than 55 mol% when the total content of the basic components should be  $80 \pm 3$  mol%.

**Keywords:** enamel; viscosity; mathematical modeling; regression equation; the firing temperature.

### REFERENCES

1. Bragina L.L., Zubehin A.P., Belyj Ja.I., Guzij V.A., Kazanov Ju.K., Ryshhenko M.I., Sobol' N.P., Sobol' E.A., Jacenko E.A., *Tekhnologiya emali i zashchitnykh pokrytii* [Technology of enamels and protective coatings]. NTU KhPI, Kharkov, 2003. 484 p. (in Russian).
2. Shtejnberg Ju.G., *Steklovidnye pokrytiia dlia keramiki* [The vitreous coating for ceramics]. Stroizdat, Leningrad, 1978. 200 p. (in Russian).
3. Goleus V.I. *Proektirovanie sostavov emalei s zadannym kompleksom svoistv* [Design of compositions of enamels with the set complex of properties]. *Inform. Vestnik Obshchestv. Organ. «Ukrainskaja asociatsija emalirovshchikov»*, 2008, vol. 2. pp. 20-35. (in Russian).
4. Derjabin V.A. *Additivnye metody rascheta svoistv emalej* [Additive methods for calculating the properties of enamels]. *Steklo i Keramika*, 2008, vol. 12, pp. 33-34. (in Russian).
5. Kolesnikov V.L., Zharskij I.M., Urbanovich P.P., *Komp'uternoe modelirovanie i optimizatsiia khimiko-tehnologicheskikh sistem* [Computer simulation and optimization of chemical-technological systems]. BGTU, Minsk, 2004. 532 p. (in Russian).
6. *Database SciGlass-7.4 MDL Information System.* San Leandro, CA, 2003. Available at: <http://www.sciglass.info>.

Поступила в редакцию 21.11.2014