

---

---

**КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ**

---

---

**СТЕКЛОЭМАЛЕВОЕ ОДНОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ  
ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

© 2019 г. А. В. Рябова<sup>1</sup>, \*, Е. А. Яценко<sup>1</sup>, В. В. Керимова<sup>1</sup>,  
Л. В. Климова<sup>1</sup>, А. Ю. Фанда<sup>1</sup>, В. А. Смолий<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова  
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск Ростовская область, 346428 Россия

\*e-mail: [annet20002006@yandex.ru](mailto:annet20002006@yandex.ru)

Поступила в редакцию 03.08.2017 г.

После доработки 14.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Содержатся сведения о составе, структуре, свойствах, эффективности стеклоэмалевого покрытия для защиты стальных изделий от коррозии. Разработан состав эмалевого покрытия, которое обладает высоким показателем сцепления, химической стойкостью к агрессивным средам и может быть рекомендован для внедрения при производстве эмалированных стальных изделий.

**Ключевые слова:** стеклоэмалевые покрытия, защитные покрытия для стали, синтез стеклоэмалей, безгрунтовое эмалирование

DOI: 10.1134/S0132665119010050

**ВВЕДЕНИЕ**

Как в России, так и в зарубежных странах проблемами эмалирования стальных изделий занимается большое количество ученых, включая исследования в области разработок новых технологий нанесения и формирования стеклоэмалевых покрытий [1–3], в области синтеза новых составов [4–6], а также исследования свойств покрытий [6–9].

Разработка стеклоэмалевых покрытий на практике является достаточно сложной проблемой, т.к. экономически целесообразно применять ресурсосберегающие однослойные эмали, состав и свойства которых должны обеспечивать высокие эксплуатационные свойства изделий при однократном обжиге. При этом должно происходить бездефектное формирование покрытия при сравнительно низких температурах обжига, чтобы предотвратить коробление стального изделия и разупрочнение стали в результате полиморфных превращений в структуре железа при высоких температурах. С другой стороны, такое покрытие должно обладать высокой коррозионной стойкостью к различным агрессивным и абразивным средам. Не допускается наличие дефектов до металла, на этих участках в первую очередь начинается коррозионное разрушение в ходе эксплуатации вследствие электрохимических процессов [10]. Технология получения однослойных эмалевых покрытий со стабильными технологическими свойствами и технико-эксплуатационными показателями, в частности высокой коррозионной стойкостью к различным видам реагентов, является весьма актуальной.

Цель данной работы – разработка состава однослойного стеклоэмалевого бездефектного покрытия для стальных изделий с высокими антикоррозионными свойствами, исследование его структуры, а также технико-эксплуатационных свойств.

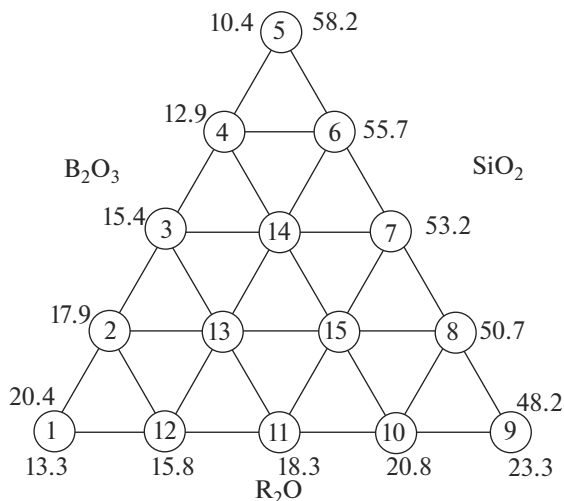


Рис. 1. Область составов изученных стекол (по массе %).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследуемых эмалевых покрытий проводили в системе  $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-CuO-MnO-CoO-F^-$ ,  $R = Na, K, Ca, Mg$ . Обобщенно состав эмали для стальных изделий можно представить в следующем виде мас. %: 48.2–58.2SiO<sub>2</sub>; 10.4–20.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13.3–23.3R<sub>2</sub>O; 5.5TiO<sub>2</sub>; 2.3MnO<sub>2</sub>; 0.6CuO; 5.4CaF<sub>2</sub>; 1.1NiO; 1.0CoO. Область составов экспериментальных стеклоэмалевых фритт приведена на рис. 1.

Физико-химические свойства синтезированных стеклофритт и полученных на их основе эмалевых покрытий изучали в соответствии с требованиями ГОСТа Р 24405-80 “Эмали силикатные (фритты). Технические условия”, ГОСТа Р 52569-2006 “Фритты. Технические условия”, ГОСТа Р 51164-98 “Трубопроводы стальные магистральные”. Технологические характеристики и свойства разработанных стеклоэмалевых покрытий определяли стандартными методами.

В работе исследована микроструктура стеклоэмалевых покрытий на сканирующем электронном микроскопе Qanta 200 и проведен рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре (рентгенофлуорисцентном) ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific<sup>1</sup>, излучение  $CuK_{\alpha}$ . Рентгенограммы снимали с поверхности эмалированных стальных образцов размером 10 × 10 мм.

Прочность сцепления покрытия с металлом оценивали на приборе для оценки относительной прочности сцепления грунтовых покрытий с деформируемой сталью. Способ оценки предусматривает ступенчатую деформацию испытуемого образца до 7 мм с интервалом в 1 мм и контроль всего хода разрушения покрытий, начиная от момента появления первого поверхностного откола, косвенно характеризующего когезию материала, до полного разрушения как его, так и сцепляющего слоя.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед стадией нанесения стеклоэмалевого шликера на стальные образцы были проведены исследования растекания фритт согласно ГОСТ Р 52569-2006 “Фритты.

<sup>1</sup> Анализ проведен в ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова

Технические условия". Установлено, что растекаемостью, соответствующей требованиям ГОСТ, обладают составы стеклоэмали № 1, 9–12. Дальнейшей целью исследований было изучение физико-химических и технико-эксплуатационных свойств синтезированных стеклофритт данных составов.

Оценка результатов испытаний эмалированных образцов на химическую стойкость показала, что образец № 1 является химически стойким, образцы № 10–12 – менее стойкими, а образец № 9 является наименее коррозионностойким. Стеклоэмалевые покрытия с содержанием  $V_2O_5$  меньше 15,8% (образцы № 10, 11) характеризуются наличием большого количества дефектов эмалевого слоя в виде прогаров. Образец № 1 содержит большое количество дефектов покрытия, связанных с высокой вязкостью расплава, что является следствием высокого содержания  $SiO_2$ . В результате анализа синтезированных стеклоэмалей, для дальнейших исследований был выбран образец № 12, обладающий наименьшим количеством дефектов покрытия и средним значением химической стойкостью.

Установлено, что толщина эмалированного слоя составляет 250–300 мкм, в слое эмали выявлено наличие газовых включений различных размеров от 5 до 90 мкм. Наблюдаются включения неправильной формы.

Анализ результатов дилатометрических исследований покрытия позволил установить, что температура трансформации эмали ( $t_g$ ) составляет 490°C, а ТКЛР в диапазоне температур 30–400°C составляет  $89,40 \times 10^{-7} K^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что данная эмаль по тепловым свойствам плохо подходит к стальной основе, т. к. ТКЛР стали составляет  $120–130 \times 10^{-7} K^{-1}$ , разница в значениях ТКЛР превышает допустимые 20%.

Для получения бездефектного стеклоэмалевого покрытия и расширения интервала обжига был использован метод готирования, заключающийся в комбинировании эмалей, состоящих из фритт, которые отличаются значениями растекания, интервала плавкости (размягчения), вязкости, смачивающей способности и коррозионной активности. В качестве комбинируемых фритт был выбран состав тугоплавкой эмали № 11 и состав более легкоплавкой эмали № 12.

В результате анализа стеклоэмалей, полученных методом готирования, для дальнейших исследований был выбран образец, содержащий 80% фритты № 11 и 20% фритты № 12 и обладающий оптимальным сочетанием химической стойкости и прочности сцепления. Микроскопический анализ позволил выявить, что присутствующие в толще эмали газовые включения в целом значительно меньше, чем в покрытии № 12. Максимальный диаметр газовых включений составляет 2–40 мкм, и они более равномерно распределены в объеме стеклоэмалевого покрытия. Толщина эмалированного слоя составляет 250–300 мкм.

Рентгенофазовый анализ показал, что стеклоэмалевое покрытие находится полностью в аморфном состоянии и не имеет выраженных пиков, что свидетельствует об аморфной гомогенной структуре покрытия.

Анализ результатов дилатометрического исследования позволил установить, что температура трансформации эмали ( $t_g$ ) составляет 480°C, а ТКЛР в диапазоне температур 30–400°C равен  $101,9 \times 10^{-7} K^{-1}$ .

Установлено, что комплекс физико-химических и технико-эксплуатационных свойств синтезированного покрытия позволяет использовать его для надежной защиты стальных изделий различного назначения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований с применением комплекса физико-химических методов разработан оптимальный состав коррозионностойкого стеклоэма-

левого покрытия для защиты стальных изделий различного назначения. Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 18-19-00455.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шалыгина О.В., Брагина Л.Л., Миронова Г.И. Однофритные безникель-левые стеклоэмалевые покрытия, получаемые по технологии POESTA // Стекло и керамика. 2014. № 6. С. 38–42.
2. Брагина Л.Л. Особенности синтеза стеклофритт для электростатического нанесения // Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики: Тез. докл. Всерос. Совещ. М.: МХТУ, 1995. С. 214.
3. Родцевич С.П., Тавгень В.В., Минкевич Т.С. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титансодержащих стекол // Стекло и керамика. № 7. 2007. С. 25–27.
4. Лазуткина О.Р., Казак А.К., Пушкарева Е.А., Хайрисламова И.Ф. Низкотемпературные покровные эмали для стали и алюминия // Стекло и керамика. № 2. 2008. С. 32–33.
5. Stefano Rossi, Caterina Zanella, Ryan Sommerhuber. Influence of mill additives on vitreous enamel properties // Materials & Design. 2014. V. 55. P. 880–887.
6. Лазуткина О.Р., Муллагаллиева Н.Б., Казак А.К. Эксплуатационные характеристики эмалей для труб // Стекло и керамика. 2005. № 7. С. 33–34.
7. Казак К.В. Повышение надежности трубопроводов // Деловой Север. 2008. № 20. С. 24–26.
8. Ken Chen, Minghui Chen, Zhongdi Yu, Qunchang Wang, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. Simulating sulfuric acid dew point corrosion of enamels with different contents of silica // Corrosion Science. 2017. V. 127. P. 201–212.
9. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие / Под ред. Брагиной Л.Л., Зубехина А.П. Новочеркасск: ЮРГТУ(НПИ); Харьков: НТУ «ХПИ», 2003. 488 с.
10. Рябова А.В. Влияние структуры и фазового состава стеклоэмалевых покрытий для защиты стальных изделий от коррозии на их свойства / Рябова А.В., Яценко Е.А., Климова Л.В., Филатова Е.В., Величко А.Ю., Хорошавина В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2017. № 1. С. 93–99.