Содержание

Введение

1. Аналитический обзор

Общая характеристика безгрунтовых эмалей и область их применения

Характеристика известных составов фритт для однослойного эмалирования

Выводы

# Введение

В настоящее время важным вопросом является совершенствование технологий в эмалировании, в частности, процесса электростатического нанесения безгрунтовых эмалей на поверхность металлического изделия. При этом актуальными проблемами являются:

рациональный подбор исходных сырьевых материалов;

правильный выбор параметров электростатического нанесения эмалевого покрытия;

снижение потерь исходных материалов и готовой эмали на всех стадиях производства;

использование новейших технологий;

создание максимально благоприятных и безопасных условий труда для рабочих.

В течение последних лет в эмалировочном производстве появились чрезвычайно интересные технические новшества, которые позволяют улучшить качество изделий и повысить экономическую эффективность процесса изготовления продукции. Сюда относится также увеличение числа научных разработок в области синтеза эмалей и новых ресурсо- и энергосберегающих технологий эмалирования с применением современных методов исследования, нового оборудования, автоматизированных и роботизированных технологических линий.

Расширилась также область применения эмалей. Эмалированные изделия нашли свое применение во многих сферах повседневной жизни, в пищевой промышленности, сельском хозяйстве, в строительстве, на транспорте и других отраслях хозяйства.

Целью данной научно-исследовательской работы является, исследование физико-механических и эксплуатационных свойств безгрунтовых эмалей, применяемых при электростатическом эмалировании малоуглеродистой стали, для дальнейшей оптимизации их составов.

Новизна этой работы заключается в том, что на основании результатов данной работы будут получены оптимальные значения указанных свойств однослойных безгрунтовых эмалей для получения высококачественных стеклопокрытий на отечественной малоуглеродистой стали при использовании способа нанесения их порошков в поле высокого напряжения.

# 1. Аналитический обзор

# Общая характеристика безгрунтовых эмалей и область их применения

Безгрунтовые эмали - это однослойные эмали, наносимые на предварительно подготовленный металл или Ni-подслой и выполняющие одновременно функции грунта и покровной эмали. Они делятся на цветные и белые.

Цветные получают как на основе смесей грунтов и покровных эмалей, так и путем синтеза специальных составов, содержащих активаторы (! все безгрунтовые эмали или содержат активаторы сцепления, или наносятся на никелевый слой, так как должны обеспечить высокую прочность сцепления эмалевых покрытий со сталью) сцепления, интенсивно окрашивающие эти эмали. Безгрунтовые эмали этого типа окрашивают в расплаве или путем добавки в мельницу в средние и темные тона, которые перекрывают влияние оксидов железа. От них требуется легкоплавкость, минимальное (!) сопротивление химическому воздействию, густота окраски и малое поверхностное натяжение. В качестве пигмента служат CoO, NiO (расплавленный), тенарова синь, коричневый шпинельный и черный пигмент; в последнем случае следует отказаться от Cr2O3, так как могут возникнуть затруднения с адгезией. Кадмиевые пигменты употреблять нельзя (почему!).

Стойкость по отношению к стиральному щелоку у этих эмалей может быть обеспечена повышением содержания Al2O3 (до 5%). Возможная склонность покрытий к дефекту “рыбья чешуя" может быть уменьшена путем дополнительных добавок оксидов (TiO2, SnO2, Fe2O3) или фторидов. Необходимая вязкость достигается путем регулирования содержания K2O, Li2O, B2O3 (значение вязкости этих эмалей при 7200С составляет 1600 Па·с) [Ссылка на Петцольда].

эмалирование безгрунтовая эмаль термический

Белые безгрунтовые эмали либо содержат в качестве активаторов сцепления соединения молибдена, олова и мышьяка, либо (чаще) наносятся на никелевый подслой, получаемый электрохимическим или химическим осаждением на стальном субстракте.

Эмали этого типа получили наибольшее распространение при производстве бытовой техники, архитектурно-строительных деталей. Известны разработки по их внедрению для эмалированию труб, теплообменников и т.п. В связи с этим они должны быть достаточно химически стойкими, термостойкими и обладать высоким уровнем эстетико-декоративных свойств.

Безгрунтовые эмали получили широкое применение в различных отраслях, таких как:

бытовая техника (средства для варки, жарения, выпечки, посуда, ведра, холодильники, ванны, посудомоечные машины, светильники, мебель, таблички);

санитарная техника (водонагревательные колонки и ванны, душевые поддоны);

промышленность (химическая аппаратура, трубы различного назначения, детали машин);

сельское хозяйство (оборудование, складские системы для хранения агрессивных жидкостей);

электротехника и электроника (трансформаторы и электродвигатели, осветительные пластины);

транспортное машиностроение (двигатели, лопатки газовых турбин, автомобили, детали судов);

строительство (плиты для кровли, стенки, внутренние и наружные покрытия, таблички и знаки).

# Характеристика известных составов фритт для однослойного эмалирования

Создание безгрунтовых эмалей для эмалирования стальных листов значительно растет, хотя и приносит множество проблем. Неоднократно повторялись нанесения эмали на металлическую поверхность для снижения коэффициента расширения. Эмалирование должно быть направлено на улучшение процесса адгезии и на высокое химическое сопротивление против коррозии в жидкой среде. Долгое время не могли определить необходимое количество компонентов, которое задавали бы необходимые свойства. Большое внимание уделяется основным компонентам, которые входят в состав эмали и их влиянию на свойства эмалевых покрытий, в особенности на значение их коэффициента расширения.

В начале это было большой проблемой потому, что у компонентов эмали коэффициент расширения значительно увеличен из-за уменьшения химического сопротивления. При разработке эмалирования Cr-Ni стали, решением этой проблемы является увеличение химического сопротивления и улучшение процесса эмалирования. При этом чтобы установить коррозионную среду использовали 20 % хлорной кислоты. Две эмалевые среды, каждая из которой содержала разное количество оксида кремния, оксида бора, щелочных металлических оксидов и фторидов, функционировала, как начальная точка в исследовании влияния различных компонентов эмали при эмалировании нержавеющей стали (см. табл.1)

Составы обеих эмалей были взяты с литературы. Все эти эмали плавятся при температуре 830,850,880 0С в каждом случае 4-7 минут.

Первая эмаль используется при эмалировании водонагревателей.

Вторая - используется в качестве химической стекловидной эмали. В обоих случаях главным является процесс сцепления оксидов эмали с металлической поверхностью.

Таблица 1.1 Название

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Оксиды | Эмаль для водонагревателей  (моль. %) | Химически стойкие  Стекловидные эмали (моль. %) |
| SiO2 | 54.2 | 68.9 |
| B2O3 | 11.3 | 1.5 |
| Al2O3 | 0.5 | 2.3 |
| Li2O |  | 1.6 |
| Na2O | 12.0 | 18.0 |
| K2O |  |  |
| RO | 4.6 | 1.6 |
| TiO2 | 3.5 | 2.8 |
| ZrO2 | 3.5 | 1.1 |
| ZnO | 0.9 |  |
| F | 5.3 |  |
| Оксиды  сцепления | 2.1 | 2.1 |
| ТКЛР | 74 | 95 |
| T g [0C] | 471 | 498 |
| T G [0C] | 575 | 593 |

Покрытия на основе этих эмалей имеют пористую поверхность при эмалировании на границе со стальной поверхностью. Вне образования этой поверхности, где образуются кристаллы, на эмалированных водонагревательных баках снижается коэффициент расширения. По этой причине состав исходных компонентов эмали для водонагревательных баков подбирают так, чтобы увеличить коэффициент расширения. Это достигается уменьшением содержания оксида хрома и щелочных металлов.

Большое влияние на коэффициент термического расширения в ряду щелочных металлов оказывает оксид калия. Кроме того, большое содержание щелочных металлов снижает вязкость эмали, этот факт приводит к лучшему качеству эмалевого покрытия. Однако влияние на стандартную эмалевую поверхность было различным в ряде щелочных оксидов. Эта относительная особенность следует из состава металлической поверхности, которая может предотвращать увеличение суммы оксидов калия и оксидов лития. Сумма оксидов калия ведет к уменьшению поверхностного натяжения и химического сопротивления, а сумма оксидов лития его увеличивает.

Так как безгрунтовые эмали не имеют широкого практического применения, то очень трудно до конца изучить поведение этого покрытия при различных условиях и факторов действующих на него.

Также еще одной важной характеристикой является химическая стойкость стекловидной эмали (см. табл.3). В этих аппаратах эмаль не имела разделения на кристаллы при плавлении, и после охлаждения. Преимуществом этой эмали является высокий коэффициент расширения и высокая пористая поверхность по сравнению с эмалью для водонагревателей.

Было установлено, что маленькое содержание оксидов калия и лития хотя и приводит к сглаживанию поверхности в эмалях для водонагревателей, в случае с эмалями для химической аппаратуры не дало желаемого результата, так как не была использовано большее содержание необходимых оксидов. Так же изменения содержания оксида лития не было выполнено по причине увеличения ползучести эмали при соприкосновении с границей металлической поверхности. Улучшением этого процесса является то, что в эмали заменяют количество оксида кремния на такое же количество оксида бора. С одной стороны коэффициент расширения увеличивается, а с другой уменьшается. Значения относительной вязкости и поверхностного натяжения обеих эмалей приведены в таблице 3. Эмаль, нанесенная на не цветную поверхность, еще отторгается с границы металлической поверхности.

Далее в эмаль добавлялся оксид молибдена, который уменьшает поверхностное натяжение и изменяет схему проведения эмалирования.

Полученные эмали показывают безупречную поверхность, соприкасаясь с границей металлической поверхности. Кроме того исследования химического сопротивления в различных эмалях значительно улучшилось в сравнении с промышленными фриттами. Сильная связь эмали с металлическим листом при эмалировании была изменена исходя из проведенных тестов. Номер иглы контакта располагался между 5-10, это говорило о том, что эмаль тесно соприкасается с листом.

Для получения сведений о механизме сцепления эмали на Cr-Ni сталь в фазе на границе сталь/эмаль были изменены концентрации и вид оксидов, непосредственно участвующих в процессе прилипания.

В этой работе рассматривается влияние на процесс адгезии как оксидов кобальта и никеля, так и влияние оксидов серебра и меди. Эти оксиды имеют просто небольшую эффективность сцепления со стандартную эмаль. Но, несмотря на это они были использованы при эмалировании как оксиды сцепления. Эти оксиды были добавленные к плавящейся группе оксидов сцепления свободного эмалирования в процентах 0,65; 1.30; 2.60 моля в каждом случае.

На графике 1 показаны результаты измерений прилипания в зависимости от температуры плавления эмалированных проб с 0,65 и 2,60 (1,30) молей оксидов сцепления. Свободный от налипания оксид эмали только показывает хорошее соприкосновение в очень ограниченной степени (8300С, в течении 4 минут). Улучшение адгезии было достигнуто добавлением оксидов сцепления почти во всех образцах. Следует отметить, что эффективность действия разных оксидов различна.

Тогда как сцепление влияло только на небольшие положительные измерения, при этом сильно увеличилось содержание CoO и концентрация NiO до 2,6 %. Добавление CuO и Ag2O не участвующий в адгезии оксид эмали приводит также к улучшению механизма при высокой температуре. Однако оба эти оксида имеют, в сущности, маленькую производительность. Увеличение концентрации Ag2O также проводит к улучшению адгезии, аналогично увеличением концентрации CoO и NiO, которые содержит образец. Если снова увеличить концентрацию CuO с 0,65 до 2,60 мол. %, то результатом будет уменьшение сцепления и температуры плавления. На пример сравнили эмали которые содержат CuO в количестве 0,65 мол % с другими эмалями участвующими в прилипании. Все это было зафиксировано с помощью электронного луча с 1,3 мол %. Характеризовали Co, Cu и Ag при помощи кривой линии терпящей изгибание подобному типичному изгибанию. Богатые на адгезию компоненты в фазе на границе сталь/эмаль имеются в образцах, концентрация в этом случае остается постоянной.

Из графика 2 видно, что наилучшее прилипание происходит при участии компонентов содержащих Cu и Ag. Ag2O и CuO в небольшом количеств и оксидов кобальта и никеля, которые задерживаются на границе раздела фаз. Кроме того, следует ответить, почему увеличение содержания CuO с 0.65 до 2.60 молей приводит к уменьшению прилипаемости эмали (смотри график 1). Причиной является увеличение вязкости эмали при увеличении содержания CuO. Поэтому более высокая температура горения необходима для равномерного протекания процесса адгезии. По этой причине смягченное поведение эмалей было более точно рассмотрено в зависимости от вида и концентрации оксидов сцепления посредством электромикроскопии (смотри табл.4). Производя это, было рассмотрено изменение прямоугольного образца при нагреве. Состояние образца при смягчении характеризуется такими точками как точка сжатия, точка смягчения, точка шара, точка полушария и точка течения. Из таблицы 4 нужно понимать, что интервал смягчения эмалей перемещается к более высокой температуре при добавлении 2.60 молей CuO. Однако прилипание оксидов CoO и Ag2O не влияет на поведении смягчения. Интервал смягчения также сдвигается к более высокой температуре при концентрации NiO › 2.60 моля. На графике 1 угол контакта для измерения влажности эмалей показан в зависимости от температуры, вида и концентрации оксидов прилипания. Чем больше угол контакта, тем хуже влажность***.***

Поведение влажности трудно изменяется содержанием NiO в интервале горения (между 830 и 880 C). В случае CuO, происходит значительное уменьшение влажности, на поверхности хром \никелевой стали при эмалировании. Контактные углы составляют 70-49 градусов в интервале горения. В нижней части графика формы образца, содержащие 2.60 молей оксида никеля и оксида меди, показаны в точке шара. Образец эмали содержащей оксид меди имеет форму отличную от образца содержащего оксид никеля в точке шара. Поскольку образец, содержащий оксид никеля влияет на шар, то образец, содержащий оксид никеля вытекает.

Составы эмалей:

Требования к эксплуатационным характеристикам безгрунтовым эмалевым покрытиям полученных электростатическим нанесением.

Химическая стойкость.

Химическая стойкость является одним из важнейших свойств большей части эмалей. Для практических целей она часто оказывается решающим параметром.

Эмалевые покрытия под действием различных реагентов постепенно разрушаются. Внешне это проявляется в потере блеска, затем изделие становится матовым, шероховатым.

По характеру воздействия на эмаль различают четыре главных реагента: воду, кислоты, щелочи и растворы углекислых солей. Покрытия, стойкие к одному или нескольким реагентам, могут быть нестойкими к действию других.

Термостойкость.

Термостойкость - это способность эмалевого покрытия противостоять резким изменениям температуры, не разрушаясь. Она является важным потребительским свойством всех эмалированных изделий, которые в процессе эксплуатации подвергаются резким колебаниям температуры, и определяется числом теплосмен или максимальным перепадом температур до растрескивания.

Термостойкость зависит ТКЛР металла и покрытия, их модулей упругости, тепло - и температуропроводности, теплоемкости, термической стойкости собственно эмали, толщины эмалевого покрытия и металла, формы и кривизны поверхности изделия, условий его нагрева и охлаждения, прочности сцепления покрытия и металла. Лучшей термостойкостью обладают вогнутые, худшей - выпуклые поверхности изделия. Чем тоньше покрытие, тем выше его термостойкость. Практически она определяется путем нагрева до заданной максимальной температуры с последующим охлаждением в воде.

Упругость.

Упругость - это способность твердого тела восстанавливать свою первоначальную форму после прекращения воздействия растягивающих (сжимающих) усилий. Упругие свойства характеризуются модулем упругости Е.

Его находят из соотношения

Δl = (P · l) / (E · S)

Модуль нагрузки численно равен той нагрузке, которая вызвала удлинение стержня, равное первоначальной его длине, при начальной площади поперечной сечения стержня, равной единице, и при первоначальной длине стержня, также равной единице. Размерность модуля упругости - Н/м2, ГПа.

Чем меньше величина модуля упругости, тем больше упругость материала.

Прочность сцепления покрытия со сталью.

Большое техническое значение имеют упругие и прочностные характеристики композиции металл - стеклоэмалевое или стеклокристаллическое покрытие. В результате эмалирования достигается эффект упрочнения всей системы.

Теоретически под прочностью сцепления (адгезией) понимают сопротивление разрыву по плоскости между металлом и покрытием под действием растягивающего усилия с полным обнажением поверхности металла.

Прочность сцепления зависит от таких факторов:

вида металла;

обработки металла;

способов эмалирования (мокрое или сухое - шликерное или порошковое нанесение);

химического состава безгрунтовой эмали;

режима обжига эмалированных изделий: температуры, длительности, характера атмосферы печи.

Для определения прочности сцепления применяют пробу прочности на изгиб и испытания прочности на удар.

а) Прочность на удар.

Это сопротивление покрытия ударной нагрузке. Она характеризуется работой (в Нм), которая вызывает повреждение при ударе.

Прочность на удар охватывает целый комплекс свойств, включая упругость и твердость, прочность на растяжение, сжатие и изгиб, прочность сцепления металла с покрытием, деформируемость металла.

Прочность эмалевого покрытия на удар зависит, в первую очередь, зависит от напряжений в эмалевом слое. Чем больше величина напряжений, тем меньше прочность на удар. По этой причине на выпуклых поверхностях эмаль держится слабее, чем на плоских. Улучшение сцепления металл-эмаль благоприятно влияет на это свойство.

Зависимость прочности на удар от механических свойств такова: чем больше упругость, твердость и прочность эмали, тем больше прочность на удар. О влиянии толщины слоя эмали на этот показатель существуют различные мнения. Одни авторы считают, что с увеличением толщины слоя прочность на удар падает, а, по мнению других - возрастает. Большую роль при этом имеет соотношение ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения) металла и безгрунтовой эмали.

Также большое влияние на прочность на удар оказывает толщина металла. С увеличением толщины металла прочность эмалевого покрытия на удар возрастает.

Прочность на удар зависит в определенной степени от структуры и состава эмалевого покрытия. Так, пузырьковая структура эмалевого покрытия снижает ударную прочность. Увеличение добавок активаторов сцепления и повышение тем самым ее прочности способствует повышению прочности на удар. Повышенная прочность достигается также добавкой глушителя на помол, например, кварца или слюды.

б) Прочность на изгиб.

Прочность на изгиб играет роль при всех нагружениях на изгиб (прикладываемые деформации, вмятины, сборка, холодная правка). Она составляет 80-200 МПа, а у стеклокристалических эмалей достигает 175-215 МПа.

Зависимость от химического состава в данном случае тоже неоднозначна. Дисперсионные глушители (SnO2,CeO2, ZrSiO4, соединения сурьмы) оказывают благоприятное влияние [8], [9]. С увеличением толщины образца прочность на изгиб снижается.

# Выводы

В условиях нынешней рыночной экономики очень важным фактом, подтверждающим высокий уровень развития производства, является способность предприятий выпускать конкурентоспособную продукцию, т.е. продукцию, которая обладает высоким уровнем технико-эксплуатационных характеристик и эстетико-потребительских свойств. Способность к изгибу и склонность к разрушению эмалевого покрытия в решающей степени зависит от толщины слоя эмали. При изгибе металлической фольги с очень тонким эмалевым покрытием отслоение покрытия не наблюдается, но иногда появляются трещины. В результате эмалирования достигается эффект упрочнения всей системы металл - покрытие.