

Ю. Л. САВИН, А. П. ПРИХОДЬКО, Л. С. САВИН, В. Н. МАКАРОВА, П. А. ПШИНЬКО, Д. В. КОНОНОВ (ПГАСА, Днепропетровск)

СТРУКТУРНО-ЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ В СИСТЕМЕ «СТЕКЛО – СТАЛЬ»

Наведено структурно-логічну схему виробництва корозійностійких виробів в системі «скло – сталь».

Приведена структурно-логическая схема производства коррозионностойких изделий в системе «стекло – сталь».

The structural-and-logical scheme of making the corrosion-resistant products in the “glass – steel” system is presented.

Современное производство изделий, защищенных стекловидным покрытием, предусматривает большое количество технологических операций, которые различаются в зависимости от типа и состава стального субстрата, способов его предварительной обработки поверхности, нанесения и обжига покрытий, вида и на-

значения продукции (архитектурно-строительные детали, санитарно-технические изделия, химическая аппаратура, трубопроводы, бытовая техника, хозяйственная посуда и др.).

Эти операции укладываются в следующую обобщенную схему (рис. 1).

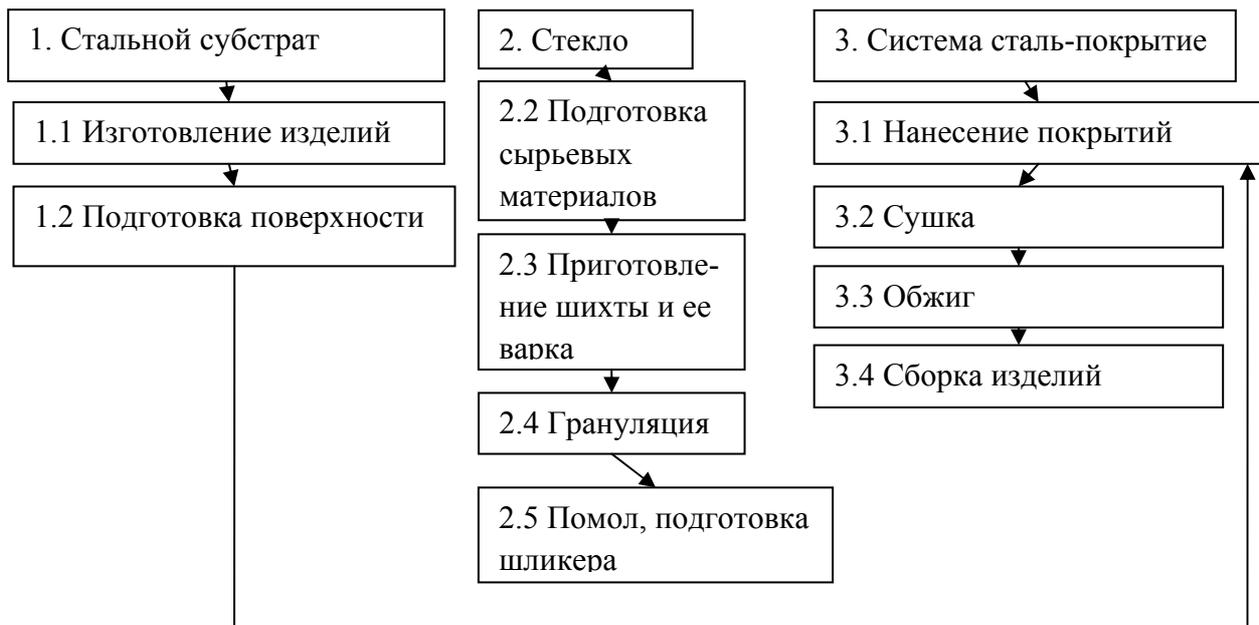


Рис. 1. Технологическая схема производства стальных изделий со стеклопокрытием

Существующие технологии включают многослойное, многообжиговое, а также двухслойное однообжиговое и однослойное однообжиговое стеклообразование на стальной подложке. Детально технологические особенности каждого способа применительно к конкретным изделиям приведены в различных источниках [1]. При этом наибольшее разнообразие способов формирования защитного стеклопокрытия относится к стальным изделиям, где

необходимо обеспечить гарантированный длительный срок службы изделий в условиях одновременного действия нескольких факторов: агрессивная среда, давление, знакопеременное температурное воздействие и др.

Изготовление изделий из защищенного стеклом стального субстрата в строительстве обусловлено рядом ценных свойств, которые отличают эти изделия от прочих защитных покрытий: возможностью получения разнообраз-

ных окрасок и текстуры поверхности; стойкостью защищенной поверхности под воздействием атмосферы и солнечных лучей; высокой коррозионной устойчивостью; малым весом; легкостью и быстротой монтажа; огнестойкостью; механизацией изготовления деталей при серийно-массовом производстве [2]. Известны такие виды применения листового стального субстрата: в качестве облицовочных плит и панелей, в качестве оболочки стеновых блоков-панелей и в качестве тонкого рулонного металла, покрытого слоем стекла.

Общим для этих видов стеклозащитных изделий является геометрия плоских поверхностей или с незначительным рифлением, выштамповкой и тому подобными отклонениями от плоскости, повышающими жесткость изделия и придающие разнообразие геометрическим формам, имеющих различного типа отбортовку. Толщина стального листа может быть различной: 0,45...2,0 мм – из него первоначально вырубает заготовку, а затем в один-два приема методом штампования формируют черновую заготовку. Подготовка поверхности черновых деталей ведется химическим обезжи-

ванием, травлением и нейтрализацией [1].

Стекло для строительно-архитектурных деталей должно обеспечить высокую химическую устойчивость покрытия в условиях длительных воздействий атмосферы, агрессивных сред с сохранением защитных характеристик и стабильностью окраски. В производстве стальных архитектурно-строительных деталей используют титановые стекла, а для ярких цветов – галогенсодержащие, с добавками пигментов на помол. Для создания декоративных эффектов на строительных панелях и плитах, защищенных стеклом, используют композиции не только разных цветов, но и различной текстуры поверхности с различной степенью блеска.

Для этого при приготовлении шликера вводят тугоплавкие добавки (тонкоизмельченный кварцевый песок, глинозем, диоксиды титана, циркония).

Качественно сформированное покрытие на основе стекла обеспечивает долговечность архитектурно-строительных деталей и их преимущества, например, по сравнению с лакокрасочными покрытиями [2]. Сравнительная характеристика покрытий приведена в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительная характеристика покрытий

Вид испытания	Характеристика покрытий	
	Стекловидное	Лакокрасочное
Термоудар от минус 10 до плюс 80 °С	Нет дефектов после 24 часов	Имеются трещины после 24 часов
Твердость по шкале Мооса	6	2
Абразивоустойчивость после 150 циклов	2,1 г/м ²	3,4 г/м ²
Стойкость к холодной кислоте, ISO2722	Класс А	Класс АА
Стойкость к горячей кислоте, ISO2742	2,9 г/м ²	3,6 г/м ²
Стойкость к истиранию	Стойкое	Не противостоит очищающим средствам

Особо актуальна разработка подклассов стекол, содержащих галогенсоединения, находящиеся в материалах техногенного происхождения. Это обеспечивает расширение сырьевой базы для защитных стеклопокрытий с улучшенными физико-химическими показателями. В связи с этим изучены технологические регламенты в производстве редких металлов, их отходообразование и синтез стекол для защитных покрытий по стальному тонколистовому субстрату [7].

Стекломатрица для защитного покрытия по стальной подложке характеризуется сложным химическим составом, аморфно-неравновесным состоянием. Для стекол характерно наличие ближнего порядка, где расположение анионов (O^{2-} , F^- , Cl^-) находится в составах группировок $[SiO_4]^{4+}$, $[SiO_3Cl_2]$. При этом вещества в стеклообразном состоянии характеризуются изотропностью свойств. Для галогенсодержащих стекол характерно пребывание хлора в различных степенях окисления (Cl^- , Cl^{7+}). Соединения с

высокими степенями окисления хлора образуются в условиях металлургических производств по хлорной технологии, например, на титано-магниевого, горно-обогатительных и горно-металлургических комбинатах.

Стекло для защитного покрытия по стали должно иметь мезодесмическую структуру, т.к. оно относится к классу силикатов и боратов. Эта структура характеризуется полимерным характером и возникает при $Z_b / K_b = 1$, где Z_b – заряд (валентность) центрального катиона; K_b – координационное число по кислороду, галогену. При этом следует учитывать, что хлор в группировках может выступать в различных степенях окисления от -1 до $+5$. В материалах техногенного происхождения, образующихся при получении редких металлов, содержатся гидрохлориды титана, циркония, ванадия, кальция, марганца и других элементов, вводя которые в составы шихт при варке стекол, на поверхности стали формируются высококачественные покрытия [7].

Современные технологии изготовления титановой губки из природного сырья характеризуются образованием многотоннажных отходов, которые не находят квалифицированного применения в производстве строительных изделий и, одновременно, загрязняют окружающую природную среду [3].

В работе предложен физико-химический подход по вовлечению продуктов техногенного происхождения при производстве стеклофритт, предназначенных для долговременной защиты стальных изделий от коррозии, с атмосферостойкостью и достаточной огнестойкостью.

В основу положено представление о том, что диагональная аналогия и вертикальная гомология соединений с анионами кислорода и галогенов предопределяет теоретическую основу синтеза стекол для защитных покрытий по стальной подложке.

Детально рассмотрев структурно-логическую схему формирования защитного покрытия в системе «стекло – сталь», основное физико-химическое внимание нами уделено синтезу стекол, обеспечивающих качественное формирование защитных покрытий на изделиях из стального субстрата.

Задачами исследования явилось изучение особенностей стеклообразного состояния стеклофритт, полученных с использованием техногенных материалов в виде отходов Запорожского титано-магниевого комбината (ЗТМК), Вольногорского горно-металлургического комбината (ВГМК).

Согласно современным физико-химическим представлениям, стеклообразное состояние – это аморфное неравновесное состояние, образующееся в результате переохлаждения жидкости или повышения воздействия на нее давления. Стеклообразное состояние, являясь метастабильным, отличается от кристаллического избытком внутренней энергии. Пространственное распределение частиц вещества в стеклообразном состоянии является неупорядоченным. Особенностью структуры стекол является наличие лишь ближнего порядка, который в случае оксидных стекол (к ним относится большинство стеклофритт) характеризует расположение анионов кислорода, галогенов относительно катионов, например, в группировках $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или $[\text{SiO}_3\Gamma]^{3-}$. Из-за отсутствия как дальнего порядка, так и правильной кристаллической решетки вещества в стеклообразном состоянии характеризуется изотропностью свойств. К специфическим свойствам стекол относится отсутствие определенной температуры затвердевания или плавления. При этом стекла, образующиеся из оксидных соединений типа $A_m B_n O_x$, имеют изо-, анизо- и мезодесмические структуры. Их отличают соотношения Z_b – заряда (валентности) центрального катиона B и K_b – его координационного числа по аниону. Соотношение Z_b / K_b отражает прочность электрической связи « B -анион». При $Z_b / K_b < 1$ формируется изодимическая структура; при $Z_b / K_b > 1$ – анизодимическая, а при $Z_b / K_b = 1$ образуется мезодимическая структура (силикаты, германаты, бораты), для которой характерно полимерное строение. При оценке склонности к стеклообразованию материалов принято учитывать кристаллохимические представления о строении и структуре стекол по Захариансену и атомные характеристики катионов и анионов по Дитцелю [4]. Стекла, предназначенные для защиты стального субстрата, содержат большое число компонентов, включающих стеклообразователи (B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+}), модификаторы (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) и стеклообразователи-модификаторы (Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}). Многочисленные промышленные составы стекол для защиты стали синтезированы на основе стеклообразователей, модификаторов и образуют сложные системы щелочеалюмоборосиликатного характера. Специфические свойства стеклообразным структурам придает наличие в их составах нескольких анионов: кислорода, фтора и хлора [5]. Совместное наличие стеклообразователей, модификаторов и нескольких анионов придает стеклообразным ма-

териалам ряд физико-химических свойств: кристаллизационную способность, вязкость, поверхностное натяжение, смачивающуюся способность, коррозионную активность расплавов, которая обуславливает интенсивность процессов взаимодействия в системах «сталь – стекло – покрытие». По А. А. Аппену [6], закрепление расплавленного стекла на стальном субстрате имеет электрохимическую природу, где общая реакция взаимодействия расплава со сталью подразделяется на две стадии: окисление-восстановление и локальная дифференциация окислительных (анодных участков) и восстановительных (катодных) процессов. При этом сталь окисляется, а компоненты расплавов стекол восстанавливаются. К типичным окислителям по отношению к стали и расплавам являются соединения VI и VII групп Периодической системы элементов (O, F, Cl, S); катионы *d*-элементов (Ti, Fe³⁺, Cu²⁺, Zr⁴⁺ и др.), а также катионы Me⁺, Me²⁺. Физико-химической особенностью аниона хлора является то, что он может быть в состоянии одновалентного аниона (Cl⁻) и положительно пятивалентного (ClO₃)⁻. Последнее характерно для побочных материалов, образующихся при производстве титана методом хлорной металлургии.

О преимуществах стекловидных покрытий по стали

Синтезированные стекловидные защитные покрытия по стальному субстрату обладают рядом преимуществ перед другими антикоррозионными покрытиями: значительной коррозионной стойкостью к растворам кислот, щелочей и солей при относительно высокой температуре; неизменностью эксплуатационных свойств на протяжении десятков лет; полным отсутствием склонности к старению; зеркальной гладкостью поверхности, обуславливающей весьма низкий коэффициент трения и отсутствие адгезии к ней высоковязких полимерных веществ и твердых выделений из нефтепродуктов; легкостью очистки; высокой гигиеничностью; повышенной прочностью на истирание; стойкостью к воздействию атмосферы; пожарной безопасностью и огнестойкостью [7].

Специфические свойства стеклозащитных покрытий обусловили применение стального субстрата при производстве архитектурно-строительных изделий для наружной и внутренней облицовки зданий, туннелей и станций метрополитена и вокзала, трубопроводов для транспортировки химических продуктов, нефти

и газа, мелиорации, промышленного и коммунального водо- и теплоснабжения, газовых и электроплит, нагревательной аппаратуры, холодильников, стиральных и посудомоечных машин, санитарно-технических изделий и др.

В условиях рыночной экономики исключительно важным является выпуск конкурентоспособной продукции, обладающей высоким уровнем технико-эксплуатационных характеристик и эстетико-потребительских свойств.

В связи с этим в Украине и во всем мире актуальны такие проблемы: применение новых материалов при производстве специальных стекол; разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий для композиций «стекло – сталь»; освоение принципиально новых способов химической подготовки поверхности металлов перед нанесением защитных покрытий из фриттованного стекла.

Основой для стеклозащитных покрытий по стали являются щелочноалюмоборсиликатные композиции. Добавки других соединений придают им требуемые свойства. По структуре стекловидные покрытия подразделяются на стеклообразные и стеклокристаллические, по основным функциям делятся на грунтовые, покровные, безгрунтовые, бортовые и декоративные. Грунтовое стекло представляет собой промежуточный слой между металлом и покровной составляющей. Грунт обеспечивает прочное соединение этих различных по природе материалов. Для обеспечения прочного сцепления со стальной подложкой в грунт вводят оксиды кобальта, никеля, соединения металлов переменной валентности CuO, MoO, Mn₂O₃ и др. Покровные стекла предназначены для придания покрытию требуемых потребительских и декоративных свойств. По составу покровные стекла бывают титановые, галогенсодержащие, циркониевые; по свойствам – белые, цветные, прозрачные, химически стойкие, термостойкие, износостойчивые. Для приготовления грунтов и покровных стекол используют оксиды – стеклообразователи, модификаторы, глушители, красители, оксиды сцепления. Актуальной проблемой при выплавке грунтовых и покровных стекол является квалифицированное вовлечение гидрооксохлоридов титана, железа, циркония, кальция, марганца, которые содержатся в продуктах техногенного происхождения при производстве редких металлов способом хлорной металлургии. Обобщенный химический состав указанных материалов может быть представлен данными табл. 2.

**Химический состав продуктов техногенного происхождения
(отходы ЗТМК, ВГМК, ПО «Крымский титан»)**

Техногенные отходы	Содержание, мас. %						
	Ti	Ca	Fe	Mn	V	Гидрооксиды кремния, ванадия, молибдена, алюминия	Гидрооксиды титана, алюминия, циркония, ванадия, железа
ЗТМК	2,1...3,7	16,2...17,8	3,4...4,1	1,2...2,1	0,2...0,4	остальное до 100 мас. %	-
ВГМК	0,9...1,1	10,2...11,4	2,4...2,7	2,4...2,7	0,1...0,2	остальное до 100 мас. %	-
ПО «Крымский титан»	1,2...1,7	11,4...12,5	1,9...2,1	1,9...2,1	0,1...0,3	-	остальное до 100 мас. %

Техногенные отходы ЗТМК, ВГМК и Государственного производственного объединения «Крымский титан» ежедневно многотоннажны (до 1200 т), а в период с 1990 до 2008 г. их наполнилось в отходохранилищах до 5 млн т. Как видно из табл. 2, продукты техногенного происхождения содержат ценные соединения и группировки атомов. Однако до наших исследований они не использовались в производстве строительных материалов, изделий и конструкций. Предложенные нами химико-технологический подход и технология их использования для защиты изделий из стального субстрата стекловидными покрытиями [8, 9, 10] свидетельствуют о долговечности, коррозионной устойчивости, огнестойкости и износоустойчивости деталей и конструкций из стального тонколистового проката, защищенного стекловидным покрытием.

Таким образом, коррозионная активность стекловидных расплавов определяет их способность взаимодействия с твердой фазой стальной подложки с образованием продуктов реакции в виде сцепляющегося слоя на границе «сталь – стекло». Добавка хлорсодержащих соединений, находящихся в продуктах техногенного происхождения, увеличивает в стекловидном расплаве долю закисных соединений железа с понижением основности стекла из-за меньшей поляризуемости ионов хлора по сравнению с анионами кислорода [7]. В конечном итоге, вовлечение в химические составы хлорсодержащих соединений титана, циркония, железа, марганца определяет качество защитного покрытия стального субстрата стекловидными композициями. Испытание защитных покрытий выявило высокую огнестойкость (до 700 °С); кислотоустойчивость (до 0,01 мг/дм²), а также щелочестойкость (до 0,015 мг/дм²).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология эмали и эмалирования металлов [Текст] / под ред. В. В. Варгина. – М.: Стройиздат, 1965.
2. Технология эмали и защитных покрытий [Текст] : учеб. пособие / под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. – Х.: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003.
3. Байбеков, М. К. Производство четыреххлористого титана [Текст] / М. К. Байбеков. – М.: Металлургия, 1982.
4. Петцольд, А. Эмаль и эмалирование [Текст] : справ. изд. / А. Петцольд, Г. Пешман. – М.: Металлургия, 1990.
5. Боуше, В. Эмали и их использование для противокоррозионной защиты [Текст] : [пер. с чешск.] / В. Боуше, А. Крайна, А. Моравчик. – № 310/927. – М., 1962.
6. Аппен, А. А. Химия стекла [Текст] / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1976.
7. Эмалирование: фритта, подготовка поверхности, охрана окружающей среды [Текст] : монография / Л. С. Савин [и др.]. – Д.: Изд-во ДНУЖТ, 2008.
8. Савин, Ю. Л. Физико-химические основы разработки эффективных теплоизоляционных материалов. Ресурсосберегающие технологии бетонов в транспортном и гидротехническом строительстве [Текст] / Ю. Л. Савин // Строительство : сб. науч. тр. ДИИТа. – Вып. 3. – Д.: Арт-Пресс, 1998. – С. 22-25.
9. Савин, Л. С. Влияние побочных продуктов титаново-магниевого производства на физико-химические свойства эмалевого шликера [Текст] / Л. С. Савин, А. П. Приходько, Ю. Л. Савин // Будівництво : зб. наук. пр. – Вип. 10. – Д., 2002. – С. 3-7.
10. Савин, Л. С. Использование отходов титаново-магниевого производства в качестве шликерообразующих добавок [Текст] / Л. С. Савин, А. П. Приходько, Ю. Л. Савин // Будівництво : зб. наук. пр. – Вип. 11. – Д., 2002. – С. 12-15.

Поступила в редколлегию 07.12.2009.
Принята к печати 29.12.2009.