УДК 666.293

Тип статьи: научная статья

EDN qgflcp ГРНТИ 61.35.00 DOI 10.62980/2076-0655-2024-204-212

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (технические науки)

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ ДЛЯ СТАЛЬНЫХ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

Фанда А.Ю.1

 1 Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

АННОТАЦИЯ

Облицовка зданий и сооружений, совмещая декоративные, защитные и теплоизоляционные функции, в настоящее время является весьма востребованной в строительной отрасли. Одним из эффективных направлений применения стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий является защита стальных облицовочных панелей строительного назначения. Поэтому существует необходимость создания и широкого внедрения конкурентноспособных панелей с эмалевым покрытием российского производства с заданными свойствами. В работе определены области стеклообразования и построена диаграмма составов в системе SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – R_xO_y области стекол, которые являются основой для получения грунтовых и покровных эмалей. Установлены физико-химические закономерности стеклообразования в системе $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-R_xO_y$ для получения эмалевых покрытий путем варьирования значений показателей связанности алюмоборокремнекислородного каркаса.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: эмалевое покрытие, закономерности стеклообразования, структурные показатели

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Фанда А.Ю.Изучение особенностей стеклообразования эмалевых фритт для стальных облицовочных панелей // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 3. – С. 204-212., DOI 10.62980/2076-0655-2024-204-212, EDN qgflcp

Type of article - scientific article **OECD** 2.04 Chemical engineering II ENGINEERING, CHEMICAL

EDN qgflcp DOI 10.62980/2076-0655-2024-204-212

STUDYING THE FEATURES OF GLASS FORMATION OF ENAMEL FRITS FOR STEEL COVERING PANELS

Fanda A.Y.¹

¹ Platov South Russian State Polytechnic University (NPI)

ABSTRACT

Cladding of buildings and structures, combining decorative, protective and thermal insulation functions, is currently in great demand in the construction industry. One of the effective areas for using vitreous and glass-crystalline enamel coatings is the protection of steel cladding panels for construction purposes. Therefore, there is a need to create and widely implement competitive enamel-coated panels made in Russia with specified properties. The work identifies the areas of glass formation and constructs a composition diagram in the SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – R_xO_y system of glass areas, which are the basis for the production of ground and top enamels. The physicochemical patterns of glass formation in the Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-R_xO_y system for the production of enamel coatings have been established by varying the values of the connectivity indicators of the aluminum-boron-silicon-oxygen framework.

KEY WORDS: enamel coating, glass formation patterns, structural indicators

FOR CITATION: Fanda A.Y. Studying the features of glass formation of enamel frits for steel covering panels // Technique and technology of silicates. - 2024. Vol. - 31, No3. - Pp. 204-212. EDN qgflcp, DOI 10.62980/2076-0655-2024-204-212

ВВЕДЕНИЕ

Стекловидные и стеклокристаллические эмалевые покрытия используются для защиты стальных изделий различного назначения и одним из эффективным направлением их применения является защита стальных облицовочных панелей, которые устойчивы к неблагоприятным климатическим условиям, стойки к вандальному воздействию, к открытому огню, экологически безопасны и долговечны. Актуальной проблемой, препятствующей широкому распространению производства стальных облицовочных эмалированных панелей, является отсутствие разработанных составов конкретного функционального назначения, широкой цветовой гаммы и способных бездефектно формироваться при минимальной толщине (менее 0,3 мм). Однако вопрос о закономерностях синтеза и механизма бездефектного формирования атмосферостойких покровных стекловидных и стеклокристаллических эмалевых покрытий для стали в процессе высокотемпературного обжига, влияющие на физико-химические свойства и срок эксплуатации облицовочных панелей, остается актуальной научной зада-

Цель данной исследовательской работы было изучение особенностей стеклообразования эмалевых фритт для стальных облицовочных панелей

Материалы и методы

С целью снижения ресурсоемкости технологии производства стальных облицовочных панелей с эмалевыми покрытиями в качестве сырья применяются природные, синтетические и техногенные материалы. В данной работе рассматриваются следующие природные сырьевые материалы: кварцевый песок Миллеровского месторождения (Ростовская область) марки ОВС-020-В, полевой шпат Вишневогорского месторождения (Урал) марки ПШС-0,50-21, синтетические – борная кислота, бура, сода кальцинированная, оксид кобальта марки «х.ч.», оксид никеля марки «х.ч.», диоксид титана марки «ос.ч», кремнефтористый натрий, селитра калиевая, селитра натриевая, жженая магнезия марки «ч.д.а.», триполифосфат натрия, а в качестве техногенных материалов – золошлаковые отходы топливной энергетики, активно применяемые при синтезе функциональных геополимерных материалов. В результате аналитических исследований из рассматриваемых сырьевых материалов исключены золошлаковые отхолы, содержащие 6-10 % Fe₂O₃, так как качественные эмалевые покрытия должны содержать не более 0,05 % примеси оксида железа, что отрицательно сказывается на белизне и прозрачности покрытия.

Эксперименты и обсуждение результатов

Для определения возможных областей стеклообразования была получена диаграмма составов стекол, которые могут являться основой для получения грунтовых и покровных эмалей (рисунок 1). В данных исследованиях в грунтовых эмалях принят интервал содержания SiO_2 38,9–49,0 %, B_2O_3 14,4–24,4%, Na_2O 16,0–23,0 %, а количество остальных соединений Al_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , NiO не варьируется и выбор конкретного значения основывался на значениях из нормативно-технической документации. Для синтеза покровных эмалей также выбрана система SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O , интервал содержания которых принят SiO_2 42,0–43,4 %, B_2O_3 12,0–13,0 %, Na_2O 11,0–12,5 %, а для

INTRODUCTION

Vitreous and glass-crystalline enamel coatings are used to protect steel products for various purposes, and one of the effective areas of their application is the protection of steel cladding panels that are resistant to adverse climatic conditions, resistant to vandalism, open fire, environmentally friendly and durable. An urgent problem preventing the widespread production of steel cladding enameled panels is the lack of developed compositions for a specific functional purpose, a wide range of colors and capable of defect-free formation with a minimum thickness (less than 0.3 mm). However, the question of the laws of synthesis and the mechanism of defect-free formation of weather-resistant glassy and glass-crystalline enamel coatings for steel during high-temperature firing, which affect the physicochemical properties and service life of cladding panels, remains an urgent scientific problem.

The purpose of this research work was to study the glass formation characteristics of enamel frits for steel cladding panels

Materials and methods

In order to reduce the resource intensity of the technology for the production of steel cladding panels with enamel coatings, natural, synthetic and man-made materials are used as raw materials. In this work, the following natural raw materials are considered: quartz sand from the Millerovskove deposit (Rostov region) grade OVS-020-B. feldspar from the Vishnevogorskove deposit (Ural) grade PShS-0.50-21, synthetic ones - boric acid, borax, soda ash, Cobalt oxide grade "reagent grade", nickel oxide grade "reagent grade", titanium dioxide grade "special purity", sodium fluorosilico, potassium nitrate, sodium nitrate, burnt magnesia grade "analytical grade", sodium tripolyphosphate, and as technogenic materials - ash and slag waste from fuel energy, which is actively used in the synthesis of functional geopolymer materials. As a result of analytical studies, ash waste containing 6-10% Fe2O3 was excluded from the raw materials under consideration, since high-quality enamel coatings should contain no more than 0.05% iron oxide impurity, which negatively affects the whiteness and transparency of the coating.

Experiments and discussion

To determine possible areas of glass formation, a diagram of glass compositions was obtained, which can be the basis for obtaining ground and top enamels (Figure 1). In these studies, the content range is SiO₂ 38.9–49.0%, B₂O₃ 14.4–24.4%, Na₂O 16.0–23.0%, and the amount of other compounds is Al₂O₃, TiO₂, CaF₂, MnO₂, Co₂O₃, NiO does not vary and the choice of a specific value was based on the values from the regulatory and technical documentation. For the synthesis of coating enamels, the SiO₂–B₂O₃–Na₂O system was also selected, the content range of which was assumed to be SiO₂ 42.0–43.4%, B₂O₃ 12.0–13.0%, Na₂O 11.0–12.5%, and for transparent the content range is SiO₂ 47.0–52.2%, B₂O₃ 11.1–15.7%, Na₂O 13.9–

прозрачных интервал содержания SiO_2 47,0–52,2 %, B_2O_3 11,1–15,7 %, Na_2O 13,9–18,0 %, количество остальных соединений остается неизменным.

Для удобства построения данной диаграммы количество варьируемых оксидов SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O было пересчитано на 100 %. В установленных областях составов были синтезированы две серии стекломатриц для получения покровных белых (Б) и прозрачных (П) эмалевых покрытий (таблица 1). Изучение их стеклообразования привело к пониманию того, что стекло для эмалевого покрытия можно получить в любой точки выбранной области.

18.0%, the amount of other compounds remains unchanged.

For the convenience of constructing this diagram, the amount of variable oxides SiO₂, B₂O₃, Na₂O was recalculated to 100%. In the established composition areas, two series of glass matrices were synthesized to obtain white (B) and transparent (P) enamel coatings (Table 1). The study of their glass formation led to the understanding that glass for enamel coating can be obtained at any point in the selected area.

РИСУНОК 1

ДИАГРАММА ОБЛАСТЕЙ СОСТАВОВ (мас.%):

 – область стеклообразования прозрачных покровных эмалей

— область стеклообразования белых покровных эмалей

– область стеклообразования грунтовых эма-

— белая покровная эмаль

> – прозрачная покровная эмаль

Figure 1

Composition area diagram (mass%):

 – area of glass formation of transparent coating enamels

- area of glass formation of white top enamels

- area of glass formation of ground enamels

– white top enamel

- transparent top enamel

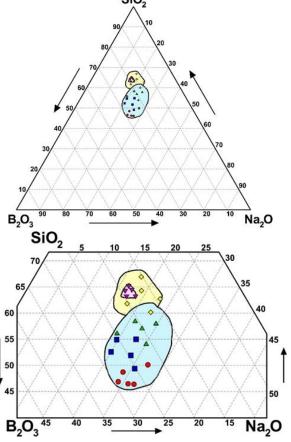


ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ Table 1 Chemical compositions of enamel coatings

æ s	Эмалевое покрытие Епатеl coating	Содержание оксидов, мас. % Oxides content, wt. %										
Серия Series		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	TiO ₂	СоО	CaO	F ⁻ сверх 100%
Б	Б1	42,01	12,00	12,49	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	_	3,50
	Б2	42,69	12,83	10,97	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	-	3,50
	Б3	42,89	12,01	11,60	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	-	3,50
	Б4	42,03	12,99	11,48	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	_	3,50
	Б5	43,36	12,09	11,05	4,00	3,57	1,20	6,68	18,00	0,05	-	3,50
п	П1	47,00	13,26	17,74	11,30	=	=	1,20	5,00	=	4,50	5,00
	П2	48,97	11,08	17,96	11,30	-	-	1,20	5,00	-	4,50	5,00
	П3	52,24	11,86	13,90	11,30	_	-	1,20	5,00	-	4,50	5,00
	П4	50,17	12,95	14,88	11,30	=	-	1,20	5,00	=	4,50	5,00
	П5	48,20	15,68	14,12	11,30	=	=	1,20	5,00	=	4,50	5,00

Расчет шихты для эмалевых покрытий проводили с учетом данных процентного содержания оксидов, переходящих

The calculation of the charge for enamel coatings was carried out taking into account the data on the

в эмаль из исходных материалов и в соответствии с данной методикой с помощью компьютерной программы Microsoft Office Excel 2016.

Для приготовления шихт сырьевые компоненты отвешивали на технических весах «Оhaus» PR 224 и смешивали в фарфоровых барабанах на валковой мельнице марки МШЛ 1-с. Варку эмалевых фритт производили в алундовых тиглях, предварительно помещенных в холодную камерную электрическую печь марки ТК.4.1600.Э.ДМ.1Ф (ООО «Термокерамика») с дальнейшим увеличение ее температуры до 1200−1250 °С с выдержкой 30 минут, охлаждение расплава производилось путем гранулирования в холодную воду. Далее фритты измельчались до прохождения через сито № 0065 и на их основе получали шликерные суспензии, состоящих на 100 % фритты, 40 % воды, 4 % огнеупорной глины Владимирского месторождения, 0,1 % электролитов NaNO3, KCl.

Шликер синтезированных покровных эмалей наносился на предварительно подготовленные и загрунтованные стальные образцы методом пульверизации, далее образцы сушились 15 мин при температуре 80–90 °C в сушильном шкафу марки ШС-80-01 СПУ. Обжиг образцов проводился в муфельной электрической печи при температуре 850 °C с выдержкой 3 минуты.

Таким образом, анализ синтезированных покрытий позволил выявить оптимальные составы Б4, П2, которые легли в основу для дальнейших исследований, а фритты данных эмалей способны обеспечить получение качественных эмалевых покрытий. [1, 2]

Области значений свойств эмалевых покрытий, таких как ТКЛР, вязкость и поверхностное натяжение, определяются физико-химическими процессами, которые происходят при варке фритты. Эти процессы обеспечивают формирование структуры эмали, состоящей из боросиликатного стекла, каркас которого имеет различную степень связанности в зависимости от содержания основных оксидов. Так как разработанные покрытия синтезированы в системе Na₂O–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂, то необходимо изучить процессы, протекающие при термообработке в ходе варки фритты отдельных компонентов и их смесей. [3–7]

Результатом всех процессов в ходе термообработке является образование гомогенного расплава стекломассы, в дальнейшем из которого формируются гранулы стекла (фритта), структура и свойства которого предопределяется полнотой протекания физико-химических процессов, степенью связанности и структурной ролью главных стеклообразующих оксидов SiO₂ и B₂O₃.

Основополагающий стеклообразующий диоксид кремния находится в структуре стекла в форме тетраэдров [SiO₄], которые могут обладать разными свойствами, что зависит от количества оксидов модификаторов Me_2O и MeO. В этом случае может образовываться либо двусвязный (мостиковый) кислород, либо односвязный (немостиковый), которые отличаются свойствами и влияют на прочность связей стеклообразного каркаса. Количественно этот параметр можно оценить по степени связности кремнекислородного каркаса, мерой которой служит коэффициент f_{Si} , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода Si/O, или обратная величина — кислородное число R = O/Si. Коэффициент f_{Si} вычисляется по формуле:

percentage of oxides passing into the enamel from the starting materials and in accordance with this method using the Microsoft Office Excel 2016 computer program.

To prepare the charge, the raw materials were weighed on an Ohaus PR 224 technical scale and mixed in porcelain drums on an MSHL 1-s roller mill. Cooking of enamel frits was carried out in alundum crucibles, previously placed in a cold chamber electric furnace brand TK.4.1600.E.DM.1F (Termokeramika LLC) with a further increase in its temperature to 1200–1250 °C with a holding time of 30 minutes, the melt was cooled by granulation in cold water. Next, the frits were crushed until passing through sieve No. 0065 and based on them slip suspensions were obtained, consisting of 100% frits, 40% water, 4% refractory clay from the Vladimir deposit, 0.1% electrolytes NaNO₃, KCl.

The slip of synthesized coating enamels was applied to previously prepared and primed steel samples by spraying, then the samples were dried for 15 minutes at a temperature of 80–90 °C in a ShS-80-01 SPU drying cabinet. The samples were fired in an electric muffle furnace at a temperature of 850 °C with a holding time of 3 minutes.

Thus, the analysis of the synthesized coatings made it possible to identify the optimal compositions B4, P2, which formed the basis for further research, and the frits of these enamels can ensure the production of high-quality enamel coatings. [1, 2]

The ranges of properties of enamel coatings, such as thermal expansion coefficient, viscosity and surface tension, are determined by the physicochemical processes that occur during frit cooking. These processes provide the formation of an enamel structure consisting of borosilicate glass, the framework of which has varying degrees of cohesion depending on the content of the main oxides. Since the developed coatings were synthesized in the Na₂O–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system, it is necessary to study the processes occurring during heat treatment during frit cooking of individual components and their mixtures. [3–7]

The result of all processes during heat treatment is the formation of a homogeneous melt of glass mass, from which glass granules (frit) are subsequently formed, the structure and properties of which are determined by the completeness of the physical and chemical processes, the degree of connectivity and the structural role of the main glass-forming oxides SiO₂ and B₂O₃.

The main glass-forming silicon dioxide is found in the glass structure in the form of $[SiO_4]$ tetrahedra, which can have different properties, depending on the amount of oxide modifiers Me_2O and MeO. In this case, either doubly connected (bridging) oxygen or singly connected (non-bridging) oxygen can be formed, which differ in properties and affect the strength of the bonds of the glassy frame. This parameter can be quantitatively assessed by the degree of connectivity of the silicon-oxygen framework, the measure of which is the coefficient f_{Si} , equal to the ratio of the number of silicon atoms to the number of oxygen atoms Si/O, or the reciprocal value - the oxygen number R = O/Si. The f_{Si} coefficient is calculated using the formula:

$$f_{\rm Si} = n_{\rm SiO_2}/(n_{\rm Me_2O} + n_{\rm MeO} + 3n_{\rm Me_2O_3} + 2n_{\rm MeO_2} + 5n_{\rm Me_2O_5} + 3n_{\rm MeO_3}),$$

где n_i – число молей соответствующего оксида.

Кварцевое стекло, не содержащее оксидов модификаторов, полностью состоит из тетраэдров [SiO₄], у которых каждый кислород является общим с двумя соседними тетраэдрами. При добавлении в такое стекло даже малых количеств оксидов одно- и двухвалентных металлов одна вершина у тетраэдров [SiO₄] образует немостиковый кислород, так как рядом с ним ионами кислорода оказываются ионы $Me^{2+,1+}$, которые обладают более слабым полем, чем катион Si⁴⁺. Количество таких немостиковых кислородов в структуре тетраэдров увеличивается по мере возрастания содержания в стекле суммы оксидов Ме₂О и МеО. Кремнекислородный стеклообразный каркас стекла состава (Me₂O + MeO)·2SiO₂, содержащий примерно 67 % SiO₂, полностью состоит из тетраэдров с одной вершиной немостикового кислорода, что отражается на на свойствах стекла. По данными рентгенофазового анализа расстояние Si-O в структурном элементе Si-О-Ме меньше, чем в Si-O-Si и составляют в кристаллическом метасиликате натрия: в структурном элементе Si-O-Si - 1,67 и 1,68 Å, а в Si-O-Na - 1,57 Å. Такой эффект изменения расстояний между ионами известен и называется «контрполяризация», или «вторичная поляризация». Таким образом, добавление в кварцевое стекло оксидов одно- и двухвалентных металлов приводит к небольшому искажению тетраэдров [SiO₄], в результате чего структурная сетка уплотняется. Это приводит к тому, что под влиянием температуры способность тетраэдров к колебательным движениям резко возрастает из-за «ослабления» одной вершины. Это явление влияет на величину парциального ТКЛР SiO₂, который в многокомпонентом стекле значительно больше ТКЛР чистого стеклообразного кремнезема ($(5-38) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Изменение степени связности кремнекислородного каркаса влияет, прежде всего, на вязкостные характеристики расплава стекол и на другие, зависящие от вязкости, физикохимические и технологические свойствах. В двухкомпонентной системе Na_2O-SiO_2 вязкость уменьшается на восемь порядков с уменьшением f_{Si} от 0,5 до 0,4. Вязкость чистого кремнезема при 1400 °C составляет $10^{10.6}$ пз, а бисиликата $Na_2Si_2O_5-2,8\cdot10^2$ пз, что является следствием разрыва мостиковых связей в элементе Si-O-Si. Аналогичный механизм имеет действие воды и фторидов, только в этом случае образуется водородная связь, а введение фторидов приводит к разрыву мостиковых кремнекислородных связей. [8–10]

В обычных силикатных промышленных стеклах количество SiO₂ в составах составляет более 50 мол.%, а, значит в этом случае образуются протяженные структуры, т.е. они укладываются в норму: $f_{\rm Si} > 0,333$, т.е. R > 2. Однако составы эмалей, как правило, содержат SiO₂ менее 50 мол.% и поэтому для увеличения структурной связанности стеклообразного каркаса необходимо введение дополнительного стеклообразующего оксида.

Вторым стеклообразующим оксидом, который необходимо учитывать при расчете степени связанности стеклообразного каркаса в данных эмалях является B_2O_3 , который обладает особым свойством флюса в стеклах, способностью снижать склонность к образованию кристаллов и улучшать химические, электрические и термические характеристики, а также борный ангидрит понижает температуру плавления и вязкость, уменьшает ТКЛР, поверхностное натяжение и склонность к кристаллизации, повышает термостойкость, химическую стойкость и улучшает механические характеристики. [11]

where n_i – number of moles of the corresponding oxide.

Quartz glass, which does not contain modifier oxides, consists entirely of [SiO₄] tetrahedra, in which each oxygen is shared with two neighboring tetrahedra. When even small amounts of mono- and divalent metal oxides are added to such glass, one vertex of the [SiO₄] tetrahedra forms non-bridging oxygen, since the oxygen ions next to it are Me^{2+,1+} ions, which have a weaker field than the Si⁴⁺ cation. The number of such non-bridging oxygens in the structure of tetrahedra increases as the content of the total oxides Me₂O and MeO in the glass increases. The silicon-oxygen glass frame of glass with the composition (Me₂O + MeO)·2SiO₂, containing approximately 67% SiO₂, consists entirely of tetrahedra with one vertex of non-bridging oxygen, which affects the properties of the glass. According to X-ray phase analysis, the Si-O distance in the Si-O-Me structural element is less than in Si-O-Si and is in crystalline sodium metasilicate: in the Si-O-Si structural element - 1.67 and 1.68 Å, and in Si–O–Na – 1.57 Å. This effect of changing the distances between ions is known and is called "counterpolarization" or "secondary polarization". Thus, the addition of oxides of mono- and divalent metals to quartz glass leads to a slight distortion of the [SiO₄] tetrahedra, as a result of which the structural network becomes denser. This leads to the fact that, under the influence of temperature, the ability of tetrahedra to vibrate sharply increases due to the "weakening" of one vertex. This phenomenon affects the value of the partial LTEC of SiO2, which in multicomponent glass is significantly greater than the LTEC of pure glassy silica $((5-38)\cdot 10^{-7})$ K^{-1}).

A change in the degree of connectivity of the silicon-oxygen framework affects, first of all, the viscosity characteristics of the glass melt and other viscosity-dependent physicochemical and technological properties. In the two-component Na₂O–SiO₂ system, the viscosity decreases by eight orders of magnitude with $f_{\rm Si}$ decreasing from 0.5 to 0.4. The viscosity of pure silica at 1400 °C is $10^{10.6}$ poz, and that of bisilicate Na₂Si₂O₅ is $2.8 \cdot 10^2$ poz, which is a consequence of the rupture of bridging bonds in the Si–O–Si element. A similar mechanism is the effect of water and fluorides, only in this case a hydrogen bond is formed, and the introduction of fluorides leads to the rupture of bridging silicon-oxygen bonds. [8–10]

In ordinary silicate industrial glasses, the amount of SiO_2 in the compositions is more than 50 mol.%, which means that in this case extended structures are formed, i.e. they fit within the norm: $f_{Si} > 0.333$, i.e. R > 2. However, enamel compositions, as a rule, contain SiO_2 less than 50 mol.% and therefore, to increase the structural cohesion of the glassy frame, it is necessary to introduce an additional glass-forming oxide.

The second glass-forming oxide that must be taken into account when calculating the degree of cohesion of the glassy frame in these enamels is B₂O₃, which has a special flux property in glasses, the ability to reduce the tendency to form crystals and improve chemical, electrical and thermal characteristics, as well as boric anhydrite lowers the melting point and viscosity, reduces TCLE, surface tension and tendency to crystallization, increases

В зависимости от условий, таких как состав и температура, бор в стекле может изменять свою координацию, что влияет на его структурную роль и свойства стекла (известная как борная аномалия). Например, стекло с бором в тройной координации нестабильно химически и имеет повышенное поверхностное натяжение. Главной причиной изменения координации бора является концентрация оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в стекле. Если отношение ($Me_2O + MeO$) / $B_2O_3 > 1/3$, то бор переходит из тройной в четверную координацию. Это происходит потому, что для образования тетраэдров BO_4 на каждый ион B^{3+} требуется два иона кислорода, а в B_2O_3 их только полтора. Недостаток кислорода компенсируется за счет кислорода из оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В синтезированных эмалях в стеклообразовании помимо кремния и бора участвует также алюминий, которые вместе способны образовывать единый алюмоборокремнекислородный каркас при условии достаточного количества оксидов одно- и двухвалентных металлов, которые в данном случае являются донорами кислорода. При недостатке оксидов щелочных и щелочноземельных металлов первым алюминий переходит в четверную координацию, а вторым бор, так как четверная координация алюминия по структуре более предпочтительна, чем четверная координация бора. Такое явление получило название алюмоборная аномалия, суть которой в предпочтительности перехода алюминия в четверную координацию. В алюмоборосиликатных стеклах при довольно значительном отношении Ме₂О/В₂О₃ количества кислорода в структуре достаточно для того, чтобы вводимый в систему алюминий переходил из шестерной в четверную координацию и встраивался в структуру стекла, что положительно влияет на его свойства. При увеличении количества алюминия свободный кислород может быть израсходован полностью и дальнейшее образование тетраэдров [AlO₄] возможно только за счет кислорода тетраэдров бора, отдавая который он переходит в тройную координацию ВО3, что приводит к изменению свойств стекла.

В случае если соотношение Me_2O/B_2O_3 имеет низкое значение, то переход тетраэдров BO_4 в тройную координацию начинается сразу при введении в стекло алюминия. Ионы бора из структуры связанного стеклообразного каркаса вытесняются, что резко сказывается на изменении таких свойств стекла как, плотность, твердость, показатель преломления, TKJP, химическая стойкость.

При недостатке одно- и двухвалентных ионов оксид алюминия не может полностью встроиться в стеклообразный каркас и тогда в структуре будут присутствовать и шести- и четырехкоординированный алюминий, что также отразится на свойствах стекла. [8]

При совместно находящихся в стекле Al_2O_3 и B_2O_3 , их состояние определяется по уравнению

heat resistance, chemical resistance and improves mechanical characteristics. [11]

Depending on conditions such as composition and temperature, boron in glass can change its coordination, which affects its structural role and the properties of the glass (known as boron anomaly). For example, glass with boron in triple coordination is chemically unstable and has increased surface tension. The main reason for the change in boron coordination is the concentration of alkali and alkaline earth metal oxides in the glass. If the ratio (Me₂O + MeO) / B₂O₃ > 1/3, then boron goes from triple to quadruple coordination. This happens because for the formation of BO4 tetrahedra, two oxygen ions are required for each B^{3+} ion, while in B_2O_3 there are only one and a half of them. The lack of oxygen is compensated by oxygen from the oxides of alkali and alkaline earth metals.

In the synthesized enamels, in addition to silicon and boron, aluminum also participates in glass formation, which together are capable of forming a single aluminum-boron-silicon-oxygen framework, provided there is a sufficient amount of oxides of mono- and divalent metals, which in this case are oxygen donors. When there is a lack of oxides of alkali and alkaline earth metals, aluminum is the first to undergo quaternary coordination, and boron is the second, since the quaternary coordination of aluminum is structurally more preferable than the quaternary coordination of boron. This phenomenon is called the aluminum-boron anomaly, the essence of which is the preference for the transition of aluminum into quadruple coordination. In aluminoborosilicate glasses, with a fairly significant Me₂O/B₂O₃ ratio, the amount of oxygen in the structure is sufficient for the aluminum introduced into the system to pass from six to fourfold coordination and be incorporated into the glass structure, which has a positive effect on its properties. With an increase in the amount of aluminum, free oxygen can be completely consumed and further formation of [AlO₄] tetrahedra is possible only due to the oxygen of boron tetrahedra, giving up which it goes into the triple coordination of BO₃, which leads to a change in the properties of glass.

If the Me₂O/B₂O₃ ratio is low, then the transition of BO₄ tetrahedra to triple coordination begins immediately upon the introduction of aluminum into the glass. Boron ions are displaced from the structure of the bonded glassy frame, which dramatically affects the change in such glass properties as density, hardness, refractive index, thermal expansion coefficient, and chemical resistance.

If there is a lack of mono- and divalent ions, aluminum oxide cannot be completely integrated into the glassy frame, and then six- and four-coordinated aluminum will be present in the structure, which will also affect the properties of the glass. [8]

When Al₂O₃ and B₂O₃ are present together in glass, their state is determined by the equation

```
\psi_{\rm B} = ({\rm MeO} + {\rm Me_2O} - {\rm Al_2O_3}) / {\rm B_2O_3}
```

ψ_{B}	Структурное состояние			ие	ψ_{B}	Structural condition			
ψ>1	$A1O_{4},$	BO_4 ,	_	_	ψ>1	A1O ₄ ,	BO_4 ,	_	_
$1>\psi>1/3$	$A1O_4$,	BO_4 ,	BO_3	_	$1>\psi>1/3$	$A1O_{4}$	BO_4 ,	BO_3	_
$1/3 > \psi > 0$	A1O ₄ ,	_	BO_3	_	$1/3 > \psi > 0$	$A1O_{4},$	_	BO_3	_
ψ<0	$A1O_{4}$	_	_	$A1O_6$	ψ<0	$A1O_{4}$	_	_	$A1O_6$

Такие виды аномалий структуры стекла, как борная и алюмоборная отражаются в основном только на структурно чувствительных свойствах таких как, плотность, твердость, модуль упругости, показатель преломления, а также отчасти диэлектрической проницаемости и ТКЛР.

Поэтому далее для оценки прочности алюмоборокремнекислородного каркаса синтезированных эмалевых покрытий были произведены расчеты (таблица 2) [3–5] таких показателей как:

а) степень связанности

Such types of glass structure anomalies as boron and aluminum boron are reflected mainly only on structurally sensitive properties such as density, hardness, elastic modulus, refractive index, and also partly dielectric constant and thermal expansion coefficient.

Therefore, further, to assess the strength of the aluminum-boron-silicon-oxygen frame of the synthesized enamel coatings, calculations were made (Table 2) [3–5] of such indicators as:

a) degree of connectedness

$$f_{\text{Si,B,Al}} = (n_{\text{SiO}_2} + 2n_{\text{B}_2\text{O}_3} + 2n_{\text{Al}_2\text{O}_3})/(n_{\text{N}a_2\text{O}} + n_{\text{K}_2\text{O}} + n_{\text{M}g\text{O}} + 3 \cdot (n_{\text{A}l_2\text{O}_3} + n_{\text{B}_2\text{O}_3}) + 2n_{\text{TiO}_2} + 5n_{\text{P}_2\text{O}_5}),$$
 6) показатель b) index

$$\psi_B = (Na_2O + K_2O + 0.3 \cdot MgO - Al_2O_3)/B_2O_3,$$

в) ТКЛР, как главное свойство предопределяющее прочность композиции стекло-эмаль

c) TCLE, as the main property that determines the strength of the glass-enamel composition

$$\alpha = \frac{\sum \bar{\alpha}_j m_j}{100}$$

ТАБЛИЦА 2 ПОКАЗАТЕЛИ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ Table 2 Indicators of enamel coatings

Серия Series	Эмалевое покрытие Enamel coating	Показатель Index _{Wв}	Степень связанности Degree of connectivity f _{Si,B,Al}	ΤΚ ЛР ΤCLE α·10 ⁷ , K ⁻¹
	B1	1,40	0,38	100,41
	B2	1,18	0,38	94,38
Б (В)	В3	1,32	0,39	97,01
	B4	1,21	0,39	96,28
	B5	1,26	0,40	94,89
	P1	1,28	0,46	101,36
	P2	1,56	0,46	102,73
П (Р)	P3	1,07	0,47	87,70
	P4	1,06	0,47	90,98
	P5	0,82	0,48	87,43

Анализ полученных данных позволил установить, что значения показателя $\psi_B = 1,18-1,40$ для белых эмалей и 1,06-1,56 - прозрачных структурное состояние Al и B в составах Б1-Б5 и П1-П4 находится в четверной координации AlO₄ и BO₄, что обеспечивает образование единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности 0.38-0.40 для белых эмалей и 0.46-0.47 – прозрачных. Это обеспечивает формирование непрерывного в двух измерениях стеклообразного алюмоборокремнекислородного каркаса, состоящего из таких структурных единиц как, тетраэдры $[BO_4]^{5-}$, $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$, в которых два атома кислорода являются немостиковыми, а два - мостиковыми. Отрицательный заряд анионных группировок в этом случае частично компенсируется ионами Na⁺ и K⁺ локализованные в этих тетраэдрах. В результате образуются стабильные группы атомов $[(SiO_4)Na^+]^{3-}$, $[(BO_4)Na^+]^{4-}$

Analysis of the data obtained made it possible to establish that the values of the indicator $\psi_B = 1.18-1.40$ for white enamels and 1.06-1.56 for transparent enamels; the structural state of Al and B in compositions B1-B5 and P1–P4 is in the quaternary coordination of AlO₄ and BO₄, which ensures the formation of a single aluminum-boronsilicon-oxygen framework with a high degree of cohesion of 0.38-0.40 for white enamels and 0.46-0.47 for transparent ones. This ensures the formation of a glassy aluminum-boron-silicon-oxygen frame, continuous in two dimensions, consisting of such structural units as [BO₄]⁵-, [AlO₄]⁵⁻ and [SiO₄]⁴⁻ tetrahedra, in which two oxygen atoms are non-bridging and two are bridging. The negative charge of the anionic groups in this case is partially compensated by the Na+ and K+ ions localized in these tetrahedra. As a result, stable groups of atoms [(SiO₄)Na⁺]³⁻,

, $[(AlO_4)Na^+]^{4-}$. Формирование такой структуры предопределяет теплофизические свойства эмалевых покрытий, а именно ТКЛР в диапазоне $(95-100)\cdot 10^{-7}~K^{-1}$ для белых и $(87-102)\cdot 10^{-7}~K^{-1}$ для прозрачных эмалевых покрытий. Это обеспечивает образование низких по своим значениям напряжений сжатия в ходе охлаждения после обжига системы эмаль—металл, что способствует повышению прочности эмалевых покрытий, так как предел прочности на сжатие у стекол и эмалей на их основе в 10-15 раз выше, чем на растяжение. [8,12]

Таким образом, выявлены закономерности стеклообразования в системе $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, которые позволяют синтезировать стекла для эмалевых покрытий, характеризующиеся достаточными значениями структурных показателей ψ_B , $f_{Si,B,Al}$, что способствует обеспечению формирования единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности, что предопределяет технологические и технико-эксплуатационные свойства.

Заключение

Значимость работы обоснована тем, что доказаны положения, вносящие вклад в расширение теоретических представлений о физико-химических процессах получения эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей. Установлены области и закономерности стеклообразования в системе $Na_2O-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-R_xO_y$ для возможного получения эмалевых покрытий, в которых обеспечивается формирование единого алюмоборокремнекислородного каркаса с высокой степенью связанности, что предопределяет их технологические и технико-эксплуатационные свойства. Полученные данные расширяют представления о синтезе новых составов эмалевых покрытий для стальных облицовочных панелей с высокой атмосферной стойкостью, способных эксплуатироваться в широком температурном диапазоне.

Литература:

- 2. Рябова, А.В. Разработка метода повышения эксплуатационных свойств стеклоэмалевых покрытий для стали / А.В. Рябова, Т.А. Еськова, Н.С. Карандашова [и др.] // Стекло и керамика. 2014. N 9. С. 32—35.
- 3. Онищук, В.И. Стеклообразование стекол в системе материалов кварцевый песок колеманит сода / В.И. Онищук, Н.Ф. Жерновая, Е.Ю. Скурятина, А.В. Мариева // Стекло и керамика. 2018. № T.91, № 9. С. 3—8.
- 4. Баньковская, И.Б. Стеклообразование в бор- и кремнийсодержащих композициях: кинетика и термодинамика / И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов, А.Н. Николаев // Функциональные стекла и стеклообразные материалы: синтез. структура. свойства. GLASSPSCHOOL (Санкт-Петербург, 03–07 октября 2022 г.). Санкт-Петербург, 2022. С. 12–13.
- 5. Онищук, В.И. Легкоплавкая нефриттованная глазурь в системе материалов «кварцевый песок улексит сода полевошпатовый концентрат» /В.И. Онищук, С.В. Агеева, Е.А. Дороганов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова 2021. № 9 С. 87—96.

[(BO₄)Na⁺]⁴⁻, [(AlO₄)Na⁺]⁴⁻ are formed. The formation of such a structure predetermines the thermophysical properties of enamel coatings, namely TCLE in the range of (95–100)· 10^{-7} K⁻¹ for white and (87–102)· 10^{-7} K⁻¹ for transparent enamel coatings. This ensures the formation of low compressive stresses during cooling after firing the enamel-metal system, which helps to increase the strength of enamel coatings, since the compressive strength of glasses and enamels based on them is 10–15 times higher than the tensile strength. [8, 12]

Thus, the patterns of glass formation in the Na₂O–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ system have been identified, which make it possible to synthesize glasses for enamel coatings characterized by sufficient values of the structural parameters ψ_B , $f_{Si,B,Al}$, which helps ensure the formation of a single aluminum-boron-silicon-oxygen frame with a high degree of cohesion, which predetermines technological and technical-operational properties.

Conclusions

The significance of the work is justified by the fact that it has proven provisions that contribute to the expansion of theoretical ideas about the physical and chemical processes of obtaining enamel coatings for steel cladding panels. The areas and patterns of glass formation in the Na₂O–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–R_xO_y system have been established for the possible production of enamel coatings, in which the formation of a single aluminum-boron-silicon-oxygen framework with a high degree of cohesion is ensured, which predetermines their technological and technical-operational properties. The data obtained expand the understanding of the synthesis of new compositions of enamel coatings for steel cladding panels with high atmospheric resistance, capable of operation in a wide temperature range.

References:

- 1. Ryabova, A.V. Cvetnye stekloemalevye pokrytiya dlya stal'nyh arhitekturno-stroitel'nyh paneley / A.V. Ryabova, V.D. Tkachenko, A.Yu. Fanda // Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Tehnicheskie nauki. 2023. №1 (217) S. 80–90.
- 2. Ryabova, A.V. Razrabotka metoda povysheniya ekspluatacionnyh svoystv stekloemalevyh pokrytiy dlya stali / A.V. Ryabova, T.A. Es'kova, N.S. Karandashova [i dr.] // Steklo i keramika. -2014.-N9.-S.32-35.
- 3. Onischuk, V.I. Stekloobrazovanie stekol v sisteme materialov kvarcevyy pesok kolemanit soda / V.I. Onischuk, N.F. Zhernovaya, E.Yu. Skuryatina, A.V. Marieva // Steklo i keramika. 2018. № T.91, № 9. S. 3–8.
- 4. Ban'kovskaya, I.B. Stekloobrazovanie v bor- i kremniysoderzhaschih kompoziciyah: kinetika i termodinamika / I.B. Ban'kovskaya, D.V. Kolovertnov, A.N. Nikolaev // Funkcional'nye stekla i stekloobraznye materialy: sintez. struktura. svoystva. GLASSPSCHOOL (Sankt-Peterburg, 03–07 oktyabrya 2022 g.). Sankt-Peterburg, 2022. S. 12–13.
- 5. Onischuk, V.I. Legkoplavkaya nefrittovannaya glazur' v sisteme materialov «kvarcevyy pesok uleksit soda polevoshpatovyy koncentrat» /V.I. Onischuk, S.V. Ageeva, E.A. Doroganov // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta im. V.G. Shuhova 2021. № 9 S. 87–96.

- 6. Онищук, В.И. Фазовое разделение в боросиликатных стеклах, синтезированных в системе материалов сода-колеманит-кварцевый песок / В.И. Онищук, Е.Ю. Скурятина, Н.Ф. Жерновая, А.В. Мариева // Стекло и керамика. -2019. -№ 9. -C. 3-8
- 8. Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по спец. «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» / Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый [и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2003. 486 с.
- 9. Минько, Н.И. Вода в структуре щелочесиликатных стекол / Н.И. Минько, В.М. Нарцев, Р.В. Лавров // Неорганическая химия фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов: материалы научной конференции. 2016. С. 114—118.
- 10. Минько, Н.И. Гидроксильные группы в структуре силикатного стекла / Н.И. Минько, О.А. Добринская, М.В. Добринский // Наукоемкие технологии и инновации. Сборник докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова − 2019. − С. 104−108. 11. Медведев, Е.Ф. Фактор связности структуры как критерий, определяющий водородную проницаемость стекол / Е.Ф. Медведев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». − 2007. − № 11 (55). − С. 145−148. 12. Гулоян, Ю.А. Поверхностные явления в технологии стекла / Ю.А. Гулоян // Стекло и керамика. − 2006. − Т. 79, № 5. −

- 6. Onischuk, V.I. Fazovoe razdelenie v borosilikatnyh steklah, sintezirovannyh v sisteme materialov soda-kolemanit-kvarcevyy pesok / V.I. Onischuk, E.Yu. Skuryatina, N.F. Zhernovaya, A.V. Marieva // Steklo i keramika. − 2019. − № 9. − S. 3–8.
- 7. Medvedev, E.F. Connectivity of glass structure. oxygen number / E.F. Medvedev, N.I. Min'Ko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. P. 32–38. https://DOI:10.1088/1757-899X/327/3/032038.
- 8. Tehnologiya emali i zaschitnyh pokrytiy: ucheb. posobie dlya studentov vuzov, obuchayuschihsya po spec. «Himicheskaya tehnologiya tugoplavkih nemetallicheskih i silikatnyh materialov» / L.L. Bragina, A.P. Zubehin, Ya.I. Belyy [i dr.]; pod red. L.L. Braginoy, A.P. Zubehina. Novocherkassk: YuRGTU, 2003. 486 s.
- 9. Min'ko, N.I. Voda v strukture schelochesilikatnyh stekol / N.I. Min'ko, V.M. Narcev, R.V. Lavrov // Neorganicheskaya himiya fundamental'naya osnova v materialovedenii keramicheskih, stekloobraznyh i kompozicionnyh materialov: materialy nauchnoy konferencii. 2016. S. 114–118.
- 10. Min'ko, N.I. Gidroksil'nye gruppy v strukture silikatnogo stekla / N.I. Min'ko, O.A. Dobrinskaya, M.V. Dobrinskiy // Naukoemkie tehnologii i innovacii. Sbornik dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyaschennoy 65-letiyu BGTU im. V.G. Shuhova 2019. S. 104–108.
- 11. Medvedev, E.F. Faktor svyaznosti struktury kak kriteriy, opredelyayuschiy vodorodnuyu pronicaemost' stekol / E.F. Medvedev // Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal «Al'ternativnaya energetika i ekologiya». − 2007. − № 11 (55). − S. 145–148.
- 12. Guloyan, Yu.A. Poverhnostnye yavleniya v tehnologii stekla / Yu.A. Guloyan // Steklo i keramika. 2006. T. 79, № 5. S. 10–18.

Фанда Анна Юрьевна — ассистент кафедры «Общеинженерные дисциплины» (ОИД) Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (ЮРГПУ(НПИ)) (автор для связи). E-mail: fanda.anna@yandex.ru

Fanda Anna Yuryevna — Assistant of the department «General engineering disciplines» (OID) of the Platov South Russian State Polytechnic University (NPI) (SRSPU(NPI)) (author for contact)

E-mail: fanda.anna@yandex.ru

C. 10–18.