

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Воронов Геннадій Костянтинович

УДК 666.2

**ЛЕГКОТОПКИ ГРУНТОВІ БЕЗКОБАЛЬТОВІ СКЛОЕМАЛІ
З КОМПЛЕКСНИМ АКТИВАТОРОМ ЗЧЕПЛЕННЯ**

Спеціальність 05.17.11 - технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2005

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник : доктор технічних наук, професор
Брагіна Людмила Лазарівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри технології кераміки,
вогнетривів, скла та емалей

Офіційні опоненти : доктор технічних наук, професор
Ситник Римма Дмитрівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри органічної хімії,
біохімії та мікробіології

кандидат технічних наук, доцент
Литовченко Сергій Володимирович,
Харківський національний університет
ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, доцент кафедри
матеріалів реакторобудування

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний
університет, м. Дніпропетровськ,

Захист відбудеться “9” червня 2005 р. о 15.00 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті “Харківський
політехнічний інститут” за адресою:
61002, м. Харків-2, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного
університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий “5” травня 2005 р.

В. о. вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради

Семченко Г.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Ефективним рішенням актуальних завдань енергоресурсозбереження в технології емалювання та зменшення собівартості емальованих сталевих виробів є розробка складів й впровадження склоемалевих покриттів зі зниженою температурою випалу та скорочення вмісту в них таких багатокоштовних й дефіцитних компонентів, як оксиди кобальту та нікелю, – обов'язкових активаторів зчеплення покриттів зі сталлю.

Однією з тенденцій у світовій практиці емалювання металів є використання комплексних активаторів зчеплення, що складаються з декількох оксидів перемінної валентності, з метою зменшення вмісту в емалях найбільш ефективного, але одночасно й найкоштовнішого оксиду кобальту. Найбільш радикальним з економічної точки зору є повне виключення цього оксиду та заміна традиційних сировинних матеріалів альтернативною сировиною, що містить комплекс активаторів зчеплення. У зв'язку з відсутністю легкотопких безкобальтових емалей з комплексним активатором зчеплення, а також необхідністю вирішення проблеми ресурсо- та енергозбереження в технології емалювання актуальною науково-технічною задачею є розробка наукових основ синтезу таких емалей і енерго- та ресурсозберігаючої технології емалювання з використанням техногенних матеріалів, що містять оксиди перемінної валентності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Здобувач як виконавець проводив дослідження в рамках держбюджетних тем М5133 “Фізико-хімічні основи регульованого синтезу легкоплавких стекел з високим питомим електроопором у системі $R_2O-RO-B_2O_3-Al_2O_3-Si_2O$ і процесів формування багатошарових склоемалевих покриттів одноразового випалу” (№ Г.Р. 0100U001679) і М5137 “Фізико-хімічні основи синтезу оксидних стекел з регульованим газопроникненням для розробки хімічно стійких покриттів нового покоління” (№ Г.Р. 0103U001531), відповідно до наукового напрямку 70 “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин і матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України” (Указ Міністерства освіти і науки України №507 від 30.10.2000г), яка входила до плану фундаментальних НДР МОН України.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка наукових основ синтезу легкотопких безкобальтових ґрунтових емалей, що містять комплексний активатор зчеплення, і ресурсоенергозберігаючої технології емалювання сталі з використанням техногенних

матеріалів, що містять оксиди перемінної валентності. Для досягнення зазначеної мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- вибрати систему для синтезу ґрунтових емалей і встановити склад вихідної скломатриці;
- встановити механізм формування системи маловуглецева сталь – покриття з декількома катіонами перемінної валентності;
- розробити комплексний активатор зчеплення для легкотопких ґрунтових емалей;
- провести дослідження гальванічних шламів конкретних виробництв;
- встановити інертизаційну здатність скломатриці щодо гальванічних шламів;
- оптимізувати склад ґрунтової емалі, що вміщує комплексний активатор зчеплення;
- розробити технологічні параметри обробки шламу, нанесення, сушіння і випалу розроблених покриттів, та провести їх дослідно-промислові випробування .

Об'єкт дослідження: легкотопкі безкобальтові ґрунтові емалі, що містять комбінований активатор зчеплення на основі оксидів металів перемінної валентності.

Предмет дослідження: енерго- і ресурсозберігаюча технологія емалювання з використанням техногенних матеріалів, що містять оксиди перемінної валентності.

Методи дослідження: рентгенофазовий, диференційно-термічний, металографічний, енергодисперсійний мікроструктурний і хімічний аналізи, визначення топкісних і фізико-хімічних характеристик емалей і покриттів з використанням стандартних матеріалознавчих методик, а також математичне планування експерименту і розрахунок фізико-хімічних властивостей склофритт і покриттів з використанням ЕОМ.

Наукова новизна отриманих результатів.

Встановлено особливості процесів формування системи сталь-емалево покриття з декількома одночасно присутніми оксидами зчеплення при температурах до 850 °С.

Науково обґрунтовані та експериментально встановлені закономірності впливу оксидів нікелю і міді – активаторів зчеплення при їх парціальному та інтегральному введенні до складу ґрунтових емалей на процеси взаємодії їх розплавів зі сталлю, формування перехідної зони метал-покриття і зчеплення цих покриттів з металевим субстратом.

Вперше визначено характер температурної залежності питомої електропровідності для склоемалей з інтегральним вмістом оксидів нікелю і міді до 8 мас. % в інтервалі температур 20–1000 °С. Вперше експериментально встановлено полікатіонний ефект в ґрунтових склоемалях за рахунок одночасної присутності кількох різних катіонів перемінної валентності в низько- і високотемпературному діапазонах.

Науково обґрунтовані технологічні параметри одержання легкотопких безкобальтових ґрунтових склоемалей на основі нікельмідьвміщуючих гальванічних шламів.

Науково-технічна новизна розробки підтверджена двома патентами України: деклараційний патент № 52074А “Грунтова емаль” 7 С03С8/08 від 16.12.2002р та патент № 54547 “Емаль для електростатичного нанесення” 7 С03С 8/102 С03С8/12 С23D5/00 від 17.03.2003 р.

Практичне значення отриманих результатів. На підставі висунутих наукових положень вперше в Україні розроблено легкотопку безкобальтову грунтову емаль, що містить комплексний активатор зчеплення на основі техногенного матеріалу – гальванічного шламу, та ресурсо- і енергозберігаючу технологію емалювання тонколистової сталі з застосуванням цієї емалі.

Розроблені технологія і грунтове покриття пройшли дослідно-промислові випробування на АТЗТ ТД “Емальзавод” (м. Харків) і рекомендовані до їхнього наступного впровадження при виробництві деталей теплообмінників і засобів залізничної сигналізації з тонколистової маловуглецевої сталі. Очікуваний економічний ефект від використання розроблених покриттів і технології складає 1.53 грн на 1 м² емальованого виробу. Отримані результати створюють передумови для застосування зазначеного грунтового покриття на емалювальних підприємствах України і країн СНД, що випускають сталеві емальовані вироби побутового й архітектурно-будівельного призначення.

Особистий внесок здобувача полягає у участі в постановці задач, що вирішувались у дисертаційній роботі; систематизації даних з синтезу легкотопких грунтових склоемалей для маловуглецевих сталей, використання комплексних активаторів зчеплення і застосуванню техногенних матеріалів в емалюванні; варінні модельних стекол, визначенні комплексу технологічних і фізико-хімічних властивостей експериментальних стекол і узагальненні експериментальних даних; підготовці матеріалів для заявок на патенти і публікацій; у підготовці і проведенні дослідно-промислових випробувань розроблених покриттів.

Апробація результатів дисертації. Загальні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Міжнародних науково-технічних конференціях: “Эффективные огнеупоры на рубеже XXI века” (м. Харків, 2000 р.); “MicroCAD-2001” (м. Харків, 2001 р.); “Композиційні матеріали” (м. Київ, 2001 р.); “ОТТОМ-4” (м. Харків, 2003 р.); “Innovative trends in enamelling technology” (Острава, Чехія, 2004 р.); “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (м. Харків, 2004 р.); на Науково-технічній конференції “Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів” (Дніпропетровськ, 2003 р.); на Перших та Других читаннях імені академіка НАНУ А.С. Бережного “Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства” (м. Харків, 2001 р., 2004 р.); на Міжнародному конгресі

“Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии” (Белгород, 2003 р.).

Публікації: по темі дисертаційної роботи опубліковано 17 робіт, у тому числі 9 статей (у фахових виданнях ВАК України), 6 тез доповідей і 2 патенти України.

Структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 6 розділів, висновків та 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 154 сторінки, з них 47 ілюстрацій по тексту, 2 ілюстрації на 4 сторінках; 15 таблиць по тексту, 8 таблиць – на 11 сторінках; 3 додатки на 8 сторінках; 238 найменувань використаних літературних джерел на 22 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність, а також наукову і практичну важливість питань, що складають предмет дослідження дисертаційної роботи, сформульовано мету й шляхи її досягнення.

У **першому розділі** проведено аналіз стану питань щодо особливостей синтезу та використання легкотопких склоемалей. За даними аналізу можна відзначити, що застосування ефективних ресурсо- та енергозберігаючих технологій в емалювальній галузі потребує використання спеціально розроблених легкотопких емалей як покривних, так і ґрунтових. З’ясовано, що більшість емалей зі зниженою температурою випалу синтезується в системі $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ зі значним змістом лужної і борної складових. Крім того, однією з умов, що забезпечують легкотопкість, є багатокомпонентність фрит, що відповідно веде до підвищення їхньої вартості. Показана роль металів перемінної валентності у синтезі легкотопких ґрунтових емалей, які впливають на цілий комплекс властивостей фрит і покриттів. Однак їхня головна функція в ґрунтових емалях – забезпечення зчеплення з металевим субстратом. Аналіз даних літератури свідчить, що легкотопкі ґрунти містять традиційні активатори зчеплення – оксиди кобальту і нікелю в більшій кількості ніж звичайні ґрунтові емалі. В сучасних ринкових умовах України одним з факторів підвищення конкурентноздатності продукції є зниження її ціни за рахунок використання техногенних замінників природної сировини. За наведеною інформацією з’ясовано перспективність використання металломіщуючих відходів, а саме – шламів гальванічних виробництв при синтезі ґрунтових склоемалей як замінників традиційних активаторів зчеплення.

У **другому розділі** Обґрунтовано необхідність створення наукових основ синтезу легкотопких безкобальтових ґрунтових емалей, що містять комплексний активатор зчеплення, у тому числі на основі техногенного матеріалу, для впровадження їх на вітчизняних

підприємствах емальовальної галузі, наведено обґрунтування вибору напрямку і методики досліджень.

Фазовий склад та структуру модельних стекол, обраних відходів та перехідного шару в системі метал–покриття визначали за допомогою рентгенофазового, металлографічного, хімічного та енергодисперсійного мікроструктурного методів аналізу. Вивчення процесів, які мають місце при термообробці обраних відходів, здійснювали за допомогою ДТА на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердей. Термодинамічну оцінку можливості утворення феррошпінелей здійснювали за значеннями ДГ реакцій, отриманими розрахунковим шляхом на ЕОМ. ТКЛР фрит визначали на кварцевому дилатометрі ДКВ-5А за ДОСТ 10978-83; текучість фритт, крайовий кут змочування, хімічну стійкість та міцність зчеплення покриттів – визначали за ДОСТ 24405-80.

Дослідження електропровідності фрит в інтервалі температур 20 – 400 °С визначали методом виміру об'ємного питомого електроопору за двохелектродною схемою; вимір електропровідності розплавів в інтервалі температур 600–1000 °С виконувався компенсаційним методом з використанням мостової схеми перемінного току, кварцової U-подібної комірки та платинових тарільчатих електродів.

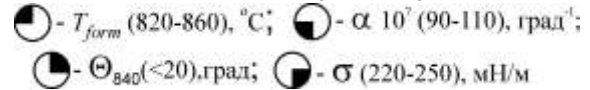
У **третьому розділі** було визначено критерії вибору області склоутворення в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ для синтезу легкотопкої ґрунтової емалі. За допомогою симплексного методу планування експерименту досліджено характер розподілу в обраній області основних властивостей модельних стекол: ТКЛР, температури повного оплавлення T_{form} , поверхневого натягу і крайового кута змочування для стекол. Отримано рівняння регресії відповідних властивостей і побудовані на їхній основі ізолінії в досліджуваній області системи. Досліджено склоутворення в псевдопотрійній системі $\text{Na}_2\text{O}+\Sigma-\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma-\text{Si}_2+\Sigma$, де $\Sigma = 6,5 \text{ Ca} + 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, синтезовано 18 складів модельних стекол (рис. 1) і вивчені їхні фізико-хімічні властивості. На підставі проведених досліджень встановлено оптимальний склад скломатриці як основи легкотопких ґрунтових емалей, мас. %: $\text{Si}_2 - 55$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 15$; $\text{Na}_2\text{O} - 20$; $\text{Ca} - 6,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,5$ (рис. 2).

Вивчено парціальний вплив оксидів-активаторів зчеплення NiO , CoO і CuO при їх вмісті в складі скла в кількості від 0,5 до 12 мас. % на корозійну активність і питому електропровідність розплавів на основі зазначеного модельного скла, а також на міцність зчеплення відповідних покриттів зі сталлю. Встановлено також значення концентрації цих оксидів при парціальному вмісті, які забезпечують максимальну міцність зчеплення покриттів – для оксидів нікелю і кобальту до 2 мас. %, а у випадку оксиду міді до 6 мас. %. Показано, що для стекол зазначеної системи дійсні положення про зв'язок міцності зчеплення

покривів з корозійною активністю розплавів і їх питомою об'ємною електропровідністю, висунуті раніше Свірським Л.Д. і Брагіною Л.Л.

Рис. 1. Область складів стекол в псевдопотрійній системі $\text{Na}_2\text{O}+\Sigma-\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma-\text{SiO}_2+\Sigma$ (де Σ - сума оксидів CaO і Al_2O_3) та склоутворення в неї при температурі 1200°C .

Рис. 2. Оптимізація складу скломатриці в системі

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

 - T_{form} (820-860), $^\circ\text{C}$; - $\alpha 10^7$ (90-110), град^{-1} ;
 - θ_{840} (<20), град; - σ (220-250), мН/м

Досліджено інтегральний вплив оксидів нікелю і міді на корозійну активність розплавів і міцність зчеплення відповідних покривів – рис. 3. Корозійну активність оцінювали за відносним зменшенням діаметру сталевого циліндричного зразку на межі сталь–розплав–атмосфера (Дд). Встановлено, що максимальне значення міцності зчеплення покривів при 6 мас. % комплексного активатора зчеплення досягалися, на відміну від складів, що містять лише один активатор зчеплення, не при найбільшій корозійній активності

Рис. 3. Сумісний вплив оксидів-активаторів зчеплення на корозійну активність склорозплавів модельних фрит та міцність зчеплення покривів на їх основі: 1 –

розплаву (Дд =24 %), а при деякому оптимальному її значенні, що відповідає Дд =21 %.

ПР = $f(C_{\Sigma\text{MeO}})$; 2 – КА = $f(C_{\Sigma\text{MeO}})$

Детально досліджено

електропровідність склоемалей з комплексним активатором у двох температурних діапазонах: нижче і вище інтервалу склування – рис. 4.

Рис. 4. Температурна залежність електропровідності модельних фрит в діапазоні $200-1000^\circ\text{C}$ для складів з оптимальним вмістом активаторів зчеплення: 1 – $\text{NiO}+\text{CuO}$; 2 – CuO ; 3 – NiO .

Показано, що для всіх досліджених складів температурна залежність електропровідності підкоряється закону Раша-Хиндріхсена. Уперше встановлено полікатіонний ефект в ґрунтових склоемалях стосовно до катіонів перемінної валентності, що виявлений як у низько-, так і у високотемпературному діапазонах – рис. 5.

Досліджено вплив диоксиду марганцю на в'язкісно-топкісні властивості ґрунта з комплексним активатором зчеплення. З

Рис. 5. Полікатіонний ефект в ґрунтових фритах з комплексним активатором зчеплення: 1 – $T = 573\text{ K}$; 2 – $T = 1173\text{ K}$

використанням уточненого рівняння Деккера розраховано в'язкість експериментальних емалей за їх текучістю та оптимізовано склад ґрунта (мас. %): SiO_2 – 46; B_2O_3 – 15; Na_2O – 20; CaO – 6,5; Al_2O_3 – 3,5; CuO – 4,0; NiO – 2,0 MnO_2 – 3,0.

У **четвертому розділі** проведено моніторинг стану бази гальванічних шламів Харківського регіону, що показав наявність істотних запасів таких відходів і перспективність їхнього використання для цілей роботи, та обрано шлам (НПО “Хартрон”) для подальших досліджень. Також проведені диференційно-термічні дослідження обраного шламу, на підставі результатів яких виявлені процеси, що протікають при його термообробці і визначена її оптимальний режим. Методом РФА встановлений фазовий склад шламу до і після термообробки, за допомогою хімічного аналізу та енерго-дісперсійного мікроструктурного аналізу – оксидний склад матеріалу, який отримано в результаті термообробки (мас.%): Fe_2O_3 – 22,9; Al_2O_3 – 6,0; CuO – 30,1; NiO – 13,75; ZnO – 7,7; CaO – 7,9; п.п.п. – 8,72.

Проведено термодинамічну оцінку імовірності утворення феррошпінельних сполук на межі сталь-емалеве покриття при використанні шламу як замітника активаторів зчеплення:



Отримані дані – табл. 1 свідчать про високу імовірність утворення феррошпінелей NiFe_2O_4 і CuFe_2O_4 до температури 1000 К и збільшення інтенсивності утворення ферриту нікелю з ростом температури.

Таблиця 1

Залежність енергії Гіббса реакцій від температури

№№ реакцій	Розмір ΔG°_T (кДж) при різній температурі (К)				
	600	800	1000	1200	1400
1	-58,475	-70,176	-79,682	-86,698	-91,049
2	-20,351	-12,459	-5,569	+2,849	+15,437
3	-26,710	-21,282	-12,270	+0,331	+16,506
4	+4,004	+22,819	+47,889	+78,690	+114,857
5	-208,464	-182,464	-157,839	-134,816	-113,564

У **п'ятому розділі** з використанням результатів дослідження гальванічних шламів (гл. 4) синтезовані склади шламвміщуючих ґрунтових емалей (табл.2), вивчені їх основні фізико-хімічні і технологічні властивості та встановлено особливості склоутворення в системі скломатриця-шлам і максимально можливий зміст шламу в складі шихти ґрунту. Встановлено вплив компонентів гальванічного шламу на топкістні характеристики ґрунту: збільшення вмісту шламу в шихті веде до зниження крайового кута змочування і збільшення розтікання фрити.

Таблиця 2

Склади експериментальних шламвміщуючих ґрунтових емалей

Маркі-р овка складів	Вміст шламу, мас. %	Оксидний склад, мас. %									
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CuO	NiO
ЕШ-1	5	48,6	15	20	3,3	6,4	3	1,14	0,39	1,51	0,69
ЕШ-2	8	45,9	15	20	3,5	6,6	3	1,83	0,62	2,41	1,1
ЕШ-3	10	44,2	15	20	3,6	6,8	3	2,29	0,77	3,01	1,38
ЕШ-4	12	42,4	15	20	3,7	7	3	2,75	0,92	3,61	1,65
ЕШ-5	13	41,5	15	20	3,8	7	3	2,98	1	3,91	1,79
ЕШ-6	14	40,6	15	20	3,84	7,1	3	3,2	1,08	4,21	1,93
ЕШ-7	15	39,7	15	20	3,9	7,2	3	3,44	1,16	4,52	2,06
ЕШ-8	16	38,9	15	20	4	7,3	3	3,66	1,23	4,82	2,2
ЕШ-9	17	37,9	15	20	4,1	7,3	3	3,89	1,31	5,12	2,34
ЕШ-10	19	36,2	15	20	4,1	7,5	3	4,35	1,46	5,72	2,61
ЕШ-11	21	34,4	15	20	4,3	7,7	3	4,81	1,62	6,32	2,89
ЕШ-12	23	32,7	15	20	4,4	7,8	3	5,27	1,77	6,92	3,16

Визначено вплив компонентів комплексного активатора зчеплення на основі гальванічного шламу на корозійну активність і міцність зчеплення ґрунтових склоемалей і показано, що висока міцність зчеплення шламвміщуючих ґрунтів обумовлена утворенням на межі покриття-метал проміжного шару складу: NiFe₂O₄; CuFe₂O₄; Fe₃O₄, що підтверджується даними металографічного аналізу і РФА – рис. 6 і 7.

Рис. 6. Мікрофотографія межі розподілу сталь 08кп – покриття: 1 – шар ґрунтової емалі ЭШ-6; 2 – проміжний шпінельний шар; 3 – металева підкладка

Рис. 7. Дифрактограма проміжного шару на межі метал–покриття

Досліджено вплив компонентів шламу на ТКЛР і інтервал плавкості емалі. Встановлено, що зі збільшенням їх вмісту в складах ґрунтів зростають легкотопкість і значення ТКЛР, які для більшості складів знаходяться в межах $100 \div 120 \cdot 10^{-7}$, град⁻¹. Характер кривих залежностей $h = f(T)$ і $\Pi_{\text{дт}} = f(T)$ експериментальних складів свідчить про те, що підвищення змісту шламу до визначеної межі веде до збільшення інтервалу плавкості емалі, після чого відбувається його різке зниження. На підставі комплексного аналізу значень міцності зчеплення, розтікання, ТКЛР, крайового кута змочування та інтервалу топкості експериментальних емалей для дослідно-промислової перевірки був обраний склад ЭШ-6 (мас. %): SiO₂ – 40,6; B₂O₃ – 15,0; Na₂O – 20,0; Al₂O₃ – 3,84; CaO – 7,1; MnO₂ – 3,0; Fe₂O₃ – 3,2; ZnO – 1,08; CuO – 4,21; NiO – 1,93. Вміст шламу в шихті цього ґрунту склав 14 мас. частин.

У шостому розділі на підставі результатів дослідно-промислових випробувань на АТЗТ “Емальзавод” встановлено перспективність використання розробленого легкотопкого покриття з комплексним активатором зчеплення на основі гальванічного шламу та переваги

розробленої ресурсоенергозберігаючої технології при емалюванні деталей теплообмінників та засобів залізничної сигналізації – табл. 3.

Таблиця 3

Техніко-економічні показники покриттів на основі стандартної ґрунтової фрити ЕСГ-21 і розробленої фрити ЕШ

Властивість, одиниця виміру	ЕСГ-21	ЕШ
Температура випалу, °С	840-860	820-840
Товщина після випалу, мкм	120-150	120-150
Міцність зчеплення за ДОСТ 24405-80, бал	5	5
Хімістійкість за ДОСТ 10798-93, клас	В	В
Витрати фрити на емалювання 1 м ² , кг	0,3	0,3
Витрати електроенергії на емалювання 1 м ² , кВт	3,7	1,6
Вартість електроенергії на емалювання 1 м ² , грн	1,62	1,29
Вартість 1 м ² покриття, грн	5,97	4,44

У додатках наведено акт дослідно-промислових випробувань розроблених покриттів.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена рішенням науково-практичної задачі – розробці наукових основ синтезу легко топких без кобальтових ґрунтових емалей, що містять комплексний активатор зчеплення, і ресурсоенергозберігаючої технології емалювання сталі з використанням техногенних матеріалів, що містять оксиди перемінної валентності. проведені дослідження дозволили сформулювати наступні висновки:

1. Розроблено наукові основи синтезу легко топких безкобальтових ґрунтових емалей, що містять комплексний активатор зчеплення, які полягають у регулюванні складу скломатриці, співвідношення іонів перемінної валентності в цьому активаторі і процесів формування системи сталь–емалева покриття з декількома одночасно присутніми оксидами зчеплення при температурах до 850 °С. Розроблено склади і ресурсоенергозберігаюча технологія зазначених емалей з використанням гальванічного шламу як заміника комплексного активатора зчеплення. Застосування результатів досліджень у виробництві показало економічну ефективність використання розробленої легко топкої бескобальтової ґрунтової емалі за рахунок зниження собівартості виробів і витрат електроенергії при емалюванні.

2. З урахуванням сформульованих вимог до властивостей легкотопких ґрунтових емалей, що розробляються у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ обрано область склоутворення і встановлено можливість синтезу стекл – основи зазначених емалей у псевдопотрійній системі $\text{Na}_2\text{O}+\Sigma-\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma-\text{SiO}_2+\Sigma$, де $\Sigma = 6,5 \text{ CaO} + 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

3. Встановлено особливості впливу оксидів нікелю і міді – активаторів зчеплення при їх парціальному й інтегральному введенні до складу ґрунтових емалей на процеси взаємодії їх розплавів зі сталлю, формування перехідної зони метал–покриття і зчеплення цих покриттів зі сталеву підкладиною. Визначено значення концентрації цих оксидів при їх парціальному вмісті, що забезпечують максимальну міцність зчеплення покриттів – у випадку оксидів нікелю і кобальту до 2 мас. %, а у випадку оксиду міді до 6 мас. %. Встановлено, що максимальне значення міцності зчеплення покриттів при 6 мас. % комплексного активатора зчеплення досягалось, на відміну від складів, що містять лише один активатор зчеплення, не при найбільшій корозійній активності розплаву, а при деяким оптимальному її значенні. Показано, що при парціальному введенні активаторів зчеплення визначальним є розвиток електрохімічної корозії на границі розплав-метал, при інтегральному пріоритетне значення має утворення проміжного шпінельного шару в контактній зоні покриття-метал.

4. Детально досліджена електропровідність склоемалей з комплексним активатором у двох температурних діапазонах: нижче і вище інтервалу склування і показано, що для всіх досліджених складів температурна залежність електропровідності підкоряється закону Раша-Хіндріхсена. Вперше експериментально встановлено полікатіонний ефект в ґрунтових склоемалях за рахунок одночасної присутності кількох різних катіонів перемінної валентності в низько- і високотемпературному діапазонах.

5. На підставі вищевказаних досліджень, а також вивчення впливу діоксиду марганцю на в'язкісно-топкісні властивості емалевого розплаву з комплексним активатором зчеплення був оптимизирован склад легкотопкої безкобальтової ґрунтової емалі (мас. %): $\text{SiO}_2 - 46,0$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,0$; $\text{Na}_2\text{O} - 20,0$; $\text{CaO} - 6,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,5$; $\text{CuO} - 4,0$; $\text{NiO} - 2,0$ $\text{MnO}_2 - 3,0$.

6. Проведено комплексну всебічну оцінку можливості використання гальванічних шламів в емальовальному виробництві, що включала визначення їх хімічного і фазового складу, фізико-хімічних властивостей, екологічних характеристик і обсягів накопичення в Харківському регіоні. Вона дозволила встановити перспективність застосування гальванічного шламу як заміника активаторів зчеплення в ґрунтових склоемалях, а також визначити оптимальний режим його термообробки.

7. Термодинамічні розрахунки показали можливість утворення ферритів нікелю, міді і цинку, при цьому виявлене збільшення інтенсивності утворення ферриту нікелю з ростом

температури, що є передумовою виникнення міцних хімічних зв'язків між ґрунтом на основі гальванічного шламу і сталевим субстратом.

8. Встановлено особливості склоутворення в системі скломатриця–шлам, визначено максимально можливий вміст шламу в складі шихти ґрунту, синтезовані склади шламвміщуючих ґрунтових емалей і вивчені їх основні фізико-хімічні та технологічні властивості.

9. Визначено вплив компонентів гальванічного шламу на топкістні характеристики, ТКЛР, корозійну активність і міцність зчеплення ґрунтових склоемалей. З використанням даних металографічного аналізу і РФА встановлено, що висока міцність зчеплення шламвміщуючих ґрунтів обумовлена утворенням на границі покриття-метал проміжного шару слідуючого складу: NiFe_2O_4 ; CuFe_2O_4 ; Fe_3O_4 .

10. В умовах АТЗТ ТД “Емальзавод” були проведені дослідно-промислові випробування розробленої ґрунтової емалі ЕШ з комплексним активатором зчеплення на основі гальванічного шламу, які показали аналогічність експлуатаційних характеристик ґрунту ЕШ і промислового ґрунту ЕСГ-21 та забезпечення зниження собівартості продукції на 1,53 грн/м² площі емальованих виробів при використанні розроблених покриттів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Брагина Л.Л., Воронов Г.К., Соболев Н.П., Пантус Д.Е. Перспективы использования техногенных отходов, содержащих поливалентные катионы, в силикатных технологиях // Сб. научн. трудов УкрНИИогнеупоров. - Харьков: Каравелла. – 2000. - № 100. – С. 126-131.

Здобувачем проведено аналіз даних щодо перспектив використання різноманітних промислових відходів в якості альтеративної сировини в технологіях емальювання.

2. Воронов Г.К. Методы расчета базовой стекломатрицы для иммобилизации тяжелых металлов // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2001. - Вып. 19. – С. 94-98.

3. Воронов Г.К., Брагина Л.Л. Исследование электропроводности легкоплавких ґрунтовых эмалей // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2002. - Вып. 17. – С. 9-12.

Здобувачем встановлено особливості електропровідності ґрунтових емалей з комплексним активатором зчеплення.

4. Воронов Г.К., Брагина Л.Л. Влияние структуры стали на ее взаимодействие с силикатными расплавами // Сб. научн. трудов УкрНИИогнеупоров. – Харьков: Каравелла. – 2001. - № 101. – С. 186-190.

Здобувачем з'ясовано вплив структури сталі на корозійні властивості ґрунтових емалевих розплавів та міцність зчеплення покриттів.

5. Брагіна Л.Л., Резнікова В.В., Воронов Г.К. Изучение механизма сцепления двухслойных покрытий однократного обжига со сталью // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ – 2003 г. – № 1. – С. 44-46.

Здобувачем досліджено особливості використання ґрунтових покриттів в новітніх технологіях емалювання.

6. Воронов Г.К., Брагіна Л.Л., Трусов Н.В. Термодинамический анализ образования феррошпинелей в системе $Fe_2O_3-NiO-CuO-ZnO-MnO$ // Сб. научн. трудов УкрНИИогнеупоров. - Харьков: Каравелла. – 2002 г. , - № 102. – С. 130-135 с.

Здобувачем проведено оцінку вирогідності формування проміжного шару в системі металл–покриття.

7. Брагіна Л.Л., Воронов Г.К. Ресурсосбережение в технологии эмалирования стали // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ – 2002 г. – № 6. – С. 50-52.

Здобувачем представлено розроблену ресурсозберігаючу технологію емалювання з використанням техногенної сировини.

8. Воронов Г.К., Саливон Е.Ю. Особенности формирования структуры и свойств шламосодержащих стеклоэмалей // Вестник Национального технического университета “Харьковский политехнический институт”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2004. - Вып. 33. – С. 114-119.

Здобувачем визначено процеси, що протікають при формуванні ґрунтів з комплексним активатором зчеплення.

9. Брагіна Л.Л., Воронов Г.К. Влияние электропроводности расплава на формирование покрытий для защиты теплообменников // Збірник наукових праць ВАТ УкрНДІвогнетривів ім. А.С.Бережного – Харків: Каравела. – 2004 р. , - № 104. – С. 135-140 с.

Здобувачем визначено вплив електропровідності розплавів на формування ґрунтових покриттів.

10. Пат. 52074А Украина, 7С03С8/02. Грунтова емаль: МКМ^б С03С8/02 Брагіна Л.Л., Воронов Г.К., Резнікова В.В., Романова В.В., Соболев Н.П., Шалигіна О.В., № 2002021043. Заявл. 08.02.2002, Опубл. 16.12.2002, Бюл. №12;

Здобувачем доведена доцільність використання легкотопких безкобальтових склоемалей з комплексним активатором зчеплення.

11. Пат. 54547 Украина, 7С03С8/02. Емаль для электростатического нанесения: МКМ^б С03С8/02, С03С8/12, С23D5/00 Брагіна Л.Л., Ющенко К.А., Борисов Ю.С., Берднік И.В.,

Резнікова В.В., Воронов Г.К., Соболев Н.П., Сініцин П.М., № 2000031736. Заявл. 28.03.2000, Опубл. 17.03.2003, Бюл. №3.

Здобувачем обґрунтовано та експериментально доведено перспективність застосування легкотопких безкобальтових склоемалей з комплексним активатором зчеплення.

12. Брагіна Л.Л., Резнікова В.В. Воронов Г.К. Покриття на склополімерній зв'язці для новітньої технології емалювання "Combismalt" // Сб. праць. II Міжнар. науково-техн. конф. "Композиційні матеріали". – К.: НТУУ "КПІ". - 2001. – С. 8.

Здобувачем досліджено процеси формування покриттів при емалюванні за технологією "Combismalt"

13. Воронов Г.К. Многофакторное моделирование прочности сцепления эмалевых покрытий со сталью // Вестник БГТУ им. Шухова.–№ 6. – Ч.3.–2003.–С.126-12.

14. Воронов Г.К., Брагіна Л.Л. Стеклоэмалевые покрытия для защиты стальных деталей теплообменников // Сб. докладов 4-й Международной конференции "ОТТОМ-4".– Харків, 2003.-С.216-222.

Здобувачем наведено дані щодо використання розроблених покриттів в енергетичній галузі.

15. Воронов Г.К., Брагіна Л.Л., Гордийчук И.В. Особенности формирования покрытий для защиты теплообменников // Сб. докладов Междунар. научно-техн. конф. "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности". – Харьков: Каравелла – 2004 г. – С. 32-34.

Здобувачем з'ясовано особливості процесів формування ґрунтових покриттів при емалюванні деталей теплообмінників.

16. Ground enamels based on technogenic raw material basis and matte enamels for architectural-building purposes/ L. Bragina, G. Voronov, O. Savova, N. Sobol // Innovative trends in enamelling technology. – Ostrava: VSB – Technical University of Ostrava, 2004. – P. 20-25.

Здобувачем обґрунтовано перспективність використання техногенних матеріалів в якості замінників активаторів зчеплення при отриманні ґрунтових емалевих покриттів.

17. Воронов Г.К., Резнікова В.В. Расчет вязкостных характеристик эмалевых расплавов с использованием метода "Flow-Button-Test" // Тр. наук.-техн. конф "Перспективные направления развития науки и технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов".– Днепропетровск, 2003.–С.41-42.

Здобувачем розраховано топкісні властивості емалевих фрит за новітньою методикою.

АНОТАЦІЇ

Воронов Г.К. – Легкотопкі ґрунтові безкобальтові склоемалі з комбінованими активатором зчеплення. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11–технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2005.

Дисертація присвячена розробці наукових основ синтезу легкотопких безкобальтових ґрунтових емалей, що містять комплексний активатор зчеплення, які полягають у регулюванні складу скломатриці, співвідношення іонів перемінної валентності в цьому активаторі і процесів формування системи сталь–емалева покриття з декількома одночасно присутніми оксидами зчеплення при температурах до 850 °С та створенню енерго- та ресурсозберігаючої технології емалювання з використанням техногенних матеріалів, що містять оксиди перемінної валентності. Розроблено скломатрицю в псевдопотрійній системі $\text{Na}_2\text{O} + \Sigma - \text{B}_2\text{O}_3 + \Sigma - \text{SiO}_2 + \Sigma$, де $\Sigma = 6,5 \text{ CaO} + 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, на її основі синтезовані модельні фрити з різними активаторами зчеплення. Визначено їх фізико-хімічні та топкісні властивості, процеси формування покриттів та оптимізовано склад комплексного активатору зчеплення. Встановлено взаємозв'язок між питомою електропровідністю й корозійною активністю склорозплавів з одночасним вмістом декількох різних катіонів перемінної валентності та міцністю зчеплення зі сталлю відповідних ґрунтових покриттів. Вперше встановлено полікатіонний ефект для таких ґрунтових емалей в низько- і високотемпературному діапазонах. Встановлена перспективність застосування гальванічного шламу як замітника активаторів зчеплення в ґрунтових склоемалях, а також визначено оптимальний режим його термообробки. Встановлено особливості склоутворення в системі скломатриця–шлам та розроблені склади шламовміщуючих ґрунтових емалей з високим рівнем фізико-хімічних і технологічних властивостей. Науково обґрунтовані та експериментально доведені особливості їх формування, здійснено дослідно-промислові випробування результатів досліджень.

Ключові слова: легкотопка ґрунтова емаль, комплексний активатор зчеплення, фрита, полікатіонний ефект, електропровідність стекол, топкісні властивості, гальванічний шлам.

Воронов Г.К. – Легкоплавкие ґрунтовые бескобальтовые стеклоэмали с комплексным активатором сцепления. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. –

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”. Харьков, 2005.

Диссертация посвящена разработке научных основ синтеза легкоплавких бескобальтовых грунтовых эмалей, содержащих комплексный активатор сцепления, которые состоят в регулировании состава стекломатрицы, соотношения ионов переменной валентности в этом активаторе, процессов формирования системы сталь–эмалевое покрытие с несколькими одновременно присутствующими оксидами сцепления при температурах до 850 °С и создание энерго-, ресурсосберегающей технологии эмалирования с использованием техногенных материалов, которые содержат оксиды переменной валентности.

Разработана стекломатрица в псевдотройной системе $\text{Na}_2\text{O}+\Sigma-\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma-\text{SiO}_2+\Sigma$, где $\Sigma = 6,5 \text{ CaO} + 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ и на ее основе синтезированы модельные грунтовые фритты, содержащие различные активаторы сцепления. Определены особенности влияния оксидов никеля и меди при их парциальном и интегральном введении в состав грунтовых эмалей на процессы взаимодействия их расплавов со сталью, формирования переходной зоны металл–покрытие и сцепления этих покрытий со стальной подложкой.

Установлена взаимосвязь между удельной электропроводностью и коррозионной активностью стеклорасплавов с одновременным содержанием нескольких различных катионов переменной валентности и прочностью сцепления соответствующих грунтовых покрытий. Впервые экспериментально установлен поликатионный эффект в таких грунтовых стеклоэмалях в низко- и высокотемпературном диапазонах.

Установлена перспективность использования гальванического шлама как заменителя активаторов сцепления в грунтовых стеклоэмалях, а также определен оптимальный режим его термообработки. Определены особенности стеклообразования в системе стекломатрица–шлам и разработаны составы шламсодержащих грунтовых эмалей с высоким уровнем физико-химических и технологических свойств. Научно обоснованы и экспериментально выявлены особенности их формирования.

Проведены опытно-промышленные испытания разработанных покрытий и ресурсоэнергосберегающей технологии эмалирования с их использованием и доказаны преимущества разработанных технологических решений по сравнению с традиционно применяемыми на предприятиях эмалировочной отрасли.

Ключевые слова: легкоплавкая грунтовая эмаль, комплексный активатор сцепления, фритта, поликатионный эффект, электропроводность стекол, плавкостные свойства, гальванический шлам.

Voronov G.K. Low melting ground noncobalt enamels with complex adherence promoter. - Manuscript.

Thesis for scientific degree of Technical sciences Candidate of the speciality 05.17.11– technology of refractory non-metal materials. - National Technical University "Kharkov Polytechnical Institute", Kharkov, 2005.

The thesis is devoted to development of scientific bases low melting noncobalt ground enamels synthesis, containing a complex adherence promoter, which the parities of variable valence ions in this promoter and processes of forming of system a steel - enamel coating with several simultaneously present promoter oxides consist in regulation of glassmatrix makeup, at temperatures up to 850 °C and creation energy- and resourcesaving technology of enamelling with use of technogenic materials, which contain variable valence oxides. Is developed glassmatrix in pseudotriple system $\text{Na}_2\text{O}+\Sigma-\text{B}_2\text{O}_3+\Sigma-\text{Si}_2+\Sigma$, where $\Sigma = 6,5 \text{ Ca} + 3,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ and on it base the modelling ground frits containing different adherence promoterr are synthesized. Their physico-chemical properties , processes of coatings forming are defined and complex adherence promoter is optimized. The correlation between electrical conductivity and corrosion activity of glass melts with the simultaneous contents of several different variable valence cations and adherence strength of the appropriate ground coatings is established. For the first time polycationic effect in such ground vireous enamels in low and high-temperature ranges is experimentally established. Is established the perspectivity of galvanic slags use as substitute of adherence promoter in ground enamels, and also the optimal condition of its heat treatment is defined. The features glass formation in system a glassmatrix-slag are defined and the makeups slagcontaining ground enamels with a high level physico-chemical and processing behavior are developed. Are scientifically and experimentally justified features of its forming and the trial approbation of explorations results is manufactured.

Key words: low melting ground enamel, complex adherence promoter, frit, corrosion activity, electrical conductivity of glass, polycationic effect, fusing properties, galvanic slag.

Відповідальний за випуск к.т.н. , проф. Пітак Я.М.

Підп. до друку 29.04.2005 р. Формат видання 60x90/16
Папір офсетний. Друк – ризографічний. Ум.-друк. арк. 0,9
Гарнітура times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №

Надруковано у СПДФЛ Ізрайлев Є. М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10