НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

Кузнецова Марта Ярославівна

УДК 666.293.522

СКЛОКЕРАМІЧНІ ТИТАНОСИЛІКАТНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦІЇ ЕМАЛЬОВАНИХ СТАЛЬНИХ ПОВЕРХОНЬ

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Львів-2010

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті "Львівська політехніка" Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор
Вахула Ярослав Іванович,
Національний університет "Львівська політехніка",
завідувач кафедри хімічної технології силікатів

Офіційні опоненти – доктор технічних наук, професор
Брагіна Людмила Лазарівна,
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

доктор технічних наук, професор
Гивлюд Микола Миколайович
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, професор кафедри наглядово-профілактичної діяльності

Захист відбудеться 8 червня 2010 року о $12^{\underline{00}}$ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 у Національному університеті "Львівська політехніка" (79013, м. Львів-13, вул. С. Бандери, 12, корпус 9, ауд. 214).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету "Львівська політехніка" (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий "___" _____ 2010 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.09
доктор технічних наук В.М. Атаманюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Емальоване обладнання, завдяки високим експлуатаційним характеристикам, широко використовують в технологічних процесах харчових, хімічних, фармацевтичних та інших виробництв. Однак, в процесі експлуатації в результаті хімічної взаємодії, механічного пошкодження, вібрації можливе часткове руйнування емальованого покриття, що унеможливлює подальше використання обладнання. Для відновлення пошкоджених ділянок наносять новий шар емалі, а саме матеріали різноманітної хімічної природи (метал, пластмаса, гума, склокераміка і ін.), а також використовують накладні елементи і закладки із корозійностійких матеріалів.

Склокерамічні покриття, які одержують поєднанням матричної і дисперсної фази, завдяки розвинутій гетерогенній структурі, характеризуються високою корозійною стійкістю, твердістю, жаростійкістю. Властивості склокерамічних покрить можна регулювати в широких межах шляхом підбору складових компонентів, їх кількісного співвідношення, розподілення і орієнтації в об’ємі матеріалу, технологічних параметрів їх отримання. Тому використання склокерамічних покрить для ремонту та відновлення пошкоджених ділянок емальованих виробів є доцільним.

Одним з методів одержання таких покрить є розчинова технологія, яка полягає у приготуванні склотвірних розчинів, що містять сполуки, які в процесі термооброблення формують тонкошарове скляне покриття. Зокрема, використання розчинової технології, дає змогу гнучко і оперативно змінювати хімічний склад і технологічні параметри формування за низьких енерго- і матеріалозатратах.

Розроблення ефективного складу скла, дослідження механізму взаємодії покриття з металом, впливу природи та кількості наповнювача на експлуатаційні властивості покриття, раціональний технологічний режим нанесення і формування склокерамічного покриття є актуальною науково-технічною задачею і становить практичний інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в межах науково-дослідної роботи кафедри хімічної технології силікатів Національного університету “Львівська політехніка” “Розробка фізико-хімічних основ енергоощадних новітніх технологій отримання нових і покращення експлуатаційних характеристик існуючих тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, зокрема, держбюджетної теми: “Фізико-хімічні засади золь-гель технології корозійностійких склокерамічних покрить з неорганічними наповнювачами для стальних і чавунних поверхонь” номер держреєстрації 0107U001122.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у розробленні складу та технологічних параметрів формування склокерамічних титаносилікатних покрить для захисту і ремонту емальованого стального технологічного обладнання.

Для досягнення основної мети в дисертації необхідно вирішити такі завдання:

– обґрунтувати вибір склотвірних систем та складу ґрунтового і захисного склопокриття;
– вивчити процеси, що протікають в склотвірних розчинах та їх властивості;
– визначити властивості ґрунтового силікофосфатного та функціонального титатосилікатного склопокриттів, одержаних із склотвірних розчинів;
– дослідити дифузійні процеси на межі контакту підклад - покриття;
– встановити ефективний мінеральний наповнювач та дослідити його вплив на властивості склокерамічного покриття;
– обґрунтувати технологічні режими процесу формування склокерамічного титаносилікатного покриття з розчинів;
– розробити технологічну схему ремонту емальованих виробів шляхом формування склокерамічного покриття.

Об'єкт дослідження: склотвірні розчини та склокерамічні покриття на їх основі.

Предмет дослідження: фізико-хімічні процеси, які відбуваються в склотвірних розчинах, режими формування титаносилікатного склокерамічного покриття та його властивості.

Методи дослідження: експериментальні дані одержували за допомогою стандартних методик та сучасних методів досліджень.

Для вивчення хімізму процесів взаємодії в розчинах, під час термооброблення розчинів та дослідження структури, фазового складу порошків висушених розчинів, склоподібних та склокерамічних покрить використано сучасні методи фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопічний аналізи, електронносканююча та оптична мікроскопія).

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

- встановлено основні принципові закономірності процесу приготування компонентів і одержання однорідних титаносилікатних склотвірних розчинів як агентів для регенерації емальованих поверхонь; визначено вплив допантів на в'язкість розчинів та встановлено оптимальний термін їх зберігання для одержання якісного покриття заданої товщини.

- одержало подальший розвиток дослідження структури перехідного шару та дифузійних процесів у ньому і аналіз його впливу на формування покриття високої адгезійної міцності при регенерації пошкоджених емальованих виробів.

- встановлено високу ефективність використання мінеральних наповнювачів в складі покриття в залежності від природи і концентрації; показано, що внаслідок різної змочувальної та агрегативної здатності вони утворюють в скляній матриці кристалоутворення різних розмірів, що зумовлює оптимальні властивості покриття.

Практичне значення результатів роботи. Розроблені склади та режими формування дали змогу одержати ефективні склокерамічні титаносилікатні

покриття, придатні для ремонту пошкоджених емальованих ділянок технологічного обладнання.

Захисні покриття на основі розроблених складів пройшли промислові випробування на ВАТ “Стрийський завод Металіст” та Державному підприємстві Інженерний центр “Техно-Ресурс”, показали зниження собівартості розробленого покриття на 10%. Одержані покриття можуть бути рекомендовані для ремонту пошкоджених емальованих ділянок технологічного обладнання, яке експлуатують в агресивних умовах.

Особистий внесок дисертанта полягає в опрацюванні методик експерименту, самостійному проведенні досліджень, аналізі одержаних результатів і формулюванні у науковій співпраці з науковим керівником роботи основних положень та висновків роботи.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались на: 63-й студентській науково-технічній конференції (Львів, 2005), 7-й міжнародній конференції “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов” (Харків, 2006), Науково-технічній конференції “Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів” (Дніпропетровськ, 2006), III-й міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (Дніпропетровськ, 2007), I-й науково-практичній конференції “Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, 2007), II-й науково-практичній конференції “Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів” (Львів, 2008).

Публікації. За результатами проведених досліджень опубліковано 14 робіт (7 – статей у фахових журналах, тези 6 доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях та 1 патент України на корисну модель).

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків та списку використаної літератури. Матеріали дисертаційної роботи викладені на 110 сторінках основного тексту, містять 25 рисунків, 18 таблиць, 3 додатки та 160 посилань на використану літературу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання досліджень, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, дані про апробацію і публікацію результатів досліджень та структуру і обсяг дисертації.

У першому розділі висвітлено огляд літературних та патентних джерел використання корозійностійких емалей і склопокрить для захисту технологічного обладнання від дії агресивних середовищ та підвищених температур. Розглянуто можливість використання золь-гель та розчинової технологій для формування тонкошарових захисних покрить, зокрема, склокерамічних. Проаналізовано вплив наповнювачів на властивості склокерамічних покрить, показана доцільність використання мінеральних

наповнювачів для одержання склокерамічних покрить з необхідними експлуатаційними та технологічними властивостями. Розглянуто способи проведення регенерації та ремонту пошкоджених ділянок емальованого покриття технологічного обладнання.

У другому розділі наведено основні характеристики вихідних речовин та матеріалів, викладені методики проведених експериментальних досліджень.

Для одержання покрить за розчиновою технологією готували розчини із використанням для ґрунтового шару: H_3PO_4, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, 3,5М рідке скло, $NaNO_3$, NaOH; для захисного шару: гідролізований в кислому середовищі тетраетоксисилан (ТЕОС), гідролізований тетрабутоксититан (ТБТ), $NaNO_3$, H_3BO_3.

Вивчення процесів, які відбуваються в склотвірних розчинах під час зберігання, здійснювали за допомогою визначення зміни в'язкості, густини, pH, а також методами інфрачервоної спектроскопії та ренгенофазового аналізу. Дослідження дифузійних явищ на межі контакту сталь склопокриття проводились з використанням електроно-скануючої мікроскопії.

У третьому розділі приведено результати досліджень з вибору склотвірних систем, розроблення технологічних параметрів нанесення і формування ґрунтового та функціонального захисного шару, дослідження властивостей склопокриття.

Для розробки складу функціонального захисного шару системи Na_2O - TiO_2 - SiO_2 був використаний метод, згідно якого за основу були взяті евтектичні склади систем TiO_2 - SiO_2 і Na_2O - SiO_2. Шляхом поетапної заміни обраних евтектичних складів одержали серію складів скла системи Na_2O - TiO_2 - SiO_2. Вміст Na_2O в системі збільшували замість SiO_2 і TiO_2 (табл. 1).

Склопокриття на основі обраних складів одержували шляхом нанесення розчинів на розігріті стальні пластини методом розпилювання. Дослідженнями встановлено, що оптимальна температура підкладу становить 600 ^{0}C.

Методом градієнтного термооблення визначені температурні інтервали фазових перетворень продуктів термоосадження розчинів (сировинної суміші), що дозволило встановити мінімальну температуру утворення однорідного склопокриття.

На основі одержаних результатів для подальших досліджень вибрано склад скла № 4 (табл. 1), для якого мінімальна температура утворення однорідного склопокриття становить 790 ^{0}C, однак дане покриття характеризується присутністю деякої кількості газових бульбашок. З метою покращення якості скляного покриття в обраний склад поетапно вводили B_2O_3 замість Na_2O в кількості до 15 мас. %. Встановлено, що збільшення вмісту B_2O_3 в складі скла приводить до підвищення температури утворення скляного покриття (від 790 ^{0}C до 810 ^{0}C), разом з цим істотно покращується якість поверхні покриття (однорідність, суцільність, відсутність включень сировинних матеріалів і бульбашок). Враховуючи позитивний вплив B_2O_3 на якість скляного покриття, з метою пониження температури склоутворення на

другому етапі на основі обраного складу № 4 розроблено склади скла (№ 4-21 – 4-23), в яких здійснювалася поступова заміна SiO_2 на B_2O_3. Аналізуючи отримані результати для одержання захисного шару, обрано склад № 4-22, на основі якого формується суцільне, однорідне, без газових включень і залишків неотопленої сировинної суміші покриття. Мінімальна температура утворення бездефектного скляного покриття становить 760 ^{0}C.

Таблиця 1

Склади скла систем Na_2O - TiO_2 - SiO_2 і Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2

№ складу	Вміст оксидів, мас.%			
	SiO_2	TiO_2	Na_2O	B_2O_3
1	80,2	8,4	11,4	-
2	75,6	7,3	17,1	-
3	70,9	6,3	22,8	-
4	66,3	5,2	28,5	-
5	61,7	4,2	34,1	-
6	57,0	3,2	39,8	-
7	52,4	2,1	45,5	-
8	47,7	1,1	51,2	-
4-11	66,3	5,2	25,5	3,0
4-12	66,3	5,2	23,5	5,0
4-13	66,3	5,2	21,5	7,0
4-14	66,3	5,2	18,5	10,0
4-15	66,3	5,2	13,5	15,0
4-21	61,3	5,2	28,5	5,0
4-22	56,3	5,2	28,5	10,0
4-23	51,3	5,2	28,5	15,0

Однак, в процесі візуальної оцінки одержаного скляного покриття спостерігається часткове відшарування від стального підкладу, яке більш виразно проявлялось у випадку динамічних навантажень. Можна припустити, що недостатнє зчеплення покриття з підкладом викликано низькою адгезією скла до металу. Для запобігання руйнування захисного склопокриття в процесі його експлуатації виникла необхідність використання ґрунтового шару.

Для одержання ґрунтового скляного покриття було обрано систему Na_2O - MoO_3 - P_2O_5, характерною особливістю якого є висока адгезія до підкладу і низька температура формування. Склади скла наведені в таблиці 2. В результаті досліджень за основу вибрано покриття складу № 2-4, яке формується без спінень, бульбашок, рівномірно покриває металеву пластину, міцно закріплюється на поверхні підкладу. Через те, що мінімальна температура утворення однорідного склопокриття є занадто низькою і становить 450 ^{0}C виникла необхідність її підвищення за рахунок ведення в склад скла SiO_2.

Таблиця 2

Склади скла систем Na_2O - MoO_3 - P_2O_5 і Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3

№ складу	Вміст оксидів, мас. %				$T_{склоутв.}$, ^0C
	Na_2O	MoO_3	P_2O_5	SiO_2	
2-1	33	30	37	-	250
2-2	28	35	37	-	330
2-3	23	40	37	-	380
2-4	23	45	32	-	450
2-5	23	50	27	-	520
3-1	37	10	8	45	760
3-2	36	10	9	45	780
3-3	35	10	10	45	760

В результаті аналізу властивостей скла і мінімальних температур склоутворення для одержання чотирикомпонентної системи Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3 було об'єднано області гомогенних скел в трикомпонентних системах: Na_2O - SiO_2 - P_2O_5; Na_2O - SiO_2 - MoO_3; Na_2O - P_2O_5 - MoO_3.

Для формування ґрунтового шару обрано склад № 3-2, мінімальна температура утворення однорідного склопокриття якого на 20 ^0C вища за мінімальну температуру склоутворення захисного шару покриття і міцно з'єднується з металевим підкладом.

Важливим питанням при формуванні покрить за допомогою розчинової технології є властивості приготованих склотвірних розчинів, а також аналіз процесів, які відбуваються в них.

Дослідженнями встановлено, що властивості склотвірного силікофосфатного розчину для формування ґрунтового шару системи Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3 не змінюються в процесі зберігання, однак аналіз висушених продуктів склотвірного розчину методами РФА та ІЧС показав протікання хімічних реакцій між компонентами розчину.

Зміну властивостей під час зберігання склотвірних розчинів для формування захисного шару системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 передовсім можна пояснити використаням в якості прекурсора ТЕОС, який здатний до полімеризації з утворенням просторової структури гелю.

При збільшенні вмісту B_2O_3 в розчинах в'язкість зростає (рис. 1). Причиною цьому може бути зменшення питомої сумарної площі кремнезему через зростання об'єму водних розчинів допантів (натрій нітрату, боратної кислоти) за рахунок введення більшої кількості води. Разом з тим, не можна відкидати і здатність B_2O_3 утворювати координаційні поліедри, що сприяють руйнуванню зв'язків ≡ Si–O–Si≡ і тим самим сповільненню полімеризаційних процесів.

Важливим етапом в одержанні скляних покрить із розчинів є вибір способу та розроблення режимів їх формування.

Проведені дослідження дозволили встановити, що приготований розчин системи Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3 можна застосовувати протягом досить

тривалого проміжку часу через стабільність в'язкості та відсутність осаду. Це дає змогу наносити приготований склотвірний розчин пульверизатором, що забезпечує рівномірну і якісну поверхню ґрунтового шару. Оптимальна температура підігріву підкладу становить 300 ^{0}С. Одержані продукти термоосадження сушили за температури 170 ^{0}С протягом 10 хв. для видалення залишкової вологи та запобігання розтріскуванню при подальшому термооброблені.

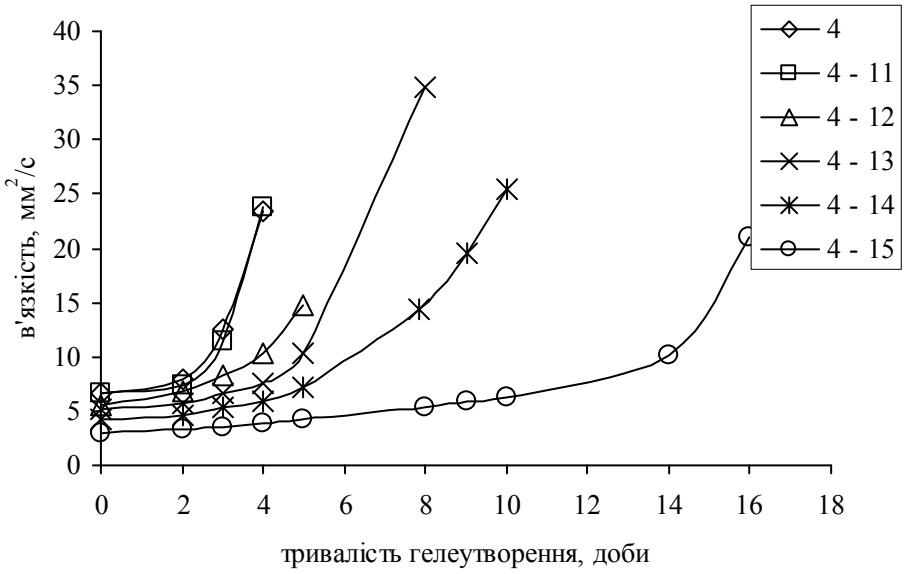


Рис. 1. Зміна в'язкості розчинів під час золь-гель переходу

Встановлено, що для одержання суцільного якісного склопокриття одноразового циклу (нанесення + обтоплення) недостатньо. Найкращий результат досягається при використанні 4-ох циклів. При цьому одержане ґрунтове склопокриття характеризується не тільки якісною поверхнею, але і однорідною структурою.

Остаточно режим формування ґрунтового шару виглядає так: температура підкладу – 300 ^{0}С; тривалість напилювання розчину – 5-8 с; сушіння продуктів термоосадження – 170 ^{0}С протягом 10 хвилин; кількість циклів нанесення-обтоплення – 2-4; температура обтоплення – 780 ^{0}С; тривалість обтоплення – 5 хвилин.

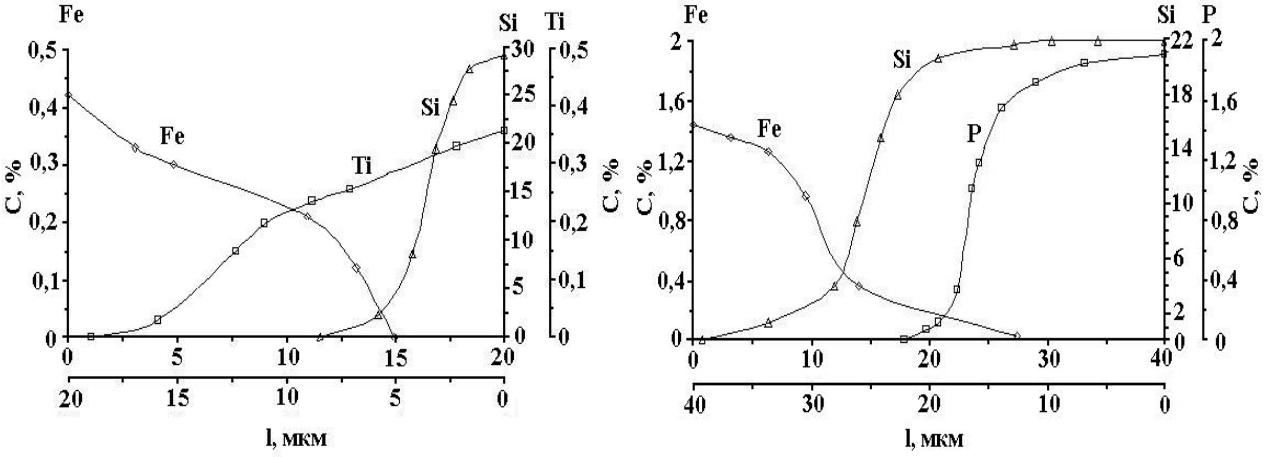
Захисний шар покриття на основі системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2, формується внаслідок обтоплення продуктів термоосадження склотвірного розчину на попередньо сформованому ґрунтовому шарі. Встановлено, що оптимальна температура підкладу, при якій формується щільний рівномірний шар продуктів термоосадження, становить 600 ^{0}С. Одержані продукти термоосадження необхідно обтоплювати за нижчої температури, щоб запобігти взаємодифузії елементів між грунтовим і захисним склопокриттями. Мінімальна температура склоутворення для захисного шару покриття складає 760 ^{0}С. Час витримки становить 10 хв. і забезпечує рівномірне обтоплення покриття на пластині. Дослідження властивостей склотвірного розчину (склад № 4-22) показали, що він придатний для нанесення методом пульверизації протягом 10 діб.

Присутність в склотвірному розчині великої кількості органічних складових (розчиники, продукти гідролізу ТЕОС, ТБТ) не дає змогу сформувати якісне покриття при одноразовому циклі нанесення-обтоплення.

Таким чином, технологічний режим формування захисного шару такий: температура підкладу – 600 ^{0}С; тривалість напилювання розчину – 4-5 с; тиск в системі пульверизатора – 0,25 МПа; кількість циклів нанесення-обтоплення – 4; температура обтоплення – 760 ^{0}С; тривалість обтоплення – 10 хвилин.

При нанесенні скляного покриття на металевий підклад на межі контакту метал – склопокриття внаслідок різної природи контактуючих матеріалів можливе утворення границі розділу. Оскільки формування скляних покрить відбувається при підвищених температурах, стає можливим дифузійний перерозподіл елементів між матеріалами, які контактують. Внаслідок цього відбувається зміна концентрацій окремих елементів в поверхневих шарах матеріалів, що контактують, з утворенням проміжного шару на границі розподілу метал-скло. Утворення перехідного шару є визначальним для досягнення необхідної адгезії між склопокриттям і підкладом.

На межі контакту сталь – захисний шар та сталь – двошарове покриття концентраційний розподіл визначався на основі елементів, очікувана концентрація яких в перехідному шарі є значною (рис. 2).



а) *б)*

Рис. 2. Концентраційний розподіл елементів в перехідному шарі:
а) сталь – захисний шар, б) сталь – двошарове покриття

Аналізуючи одержані результати, можна стверджувати, що на границі контакту сталь – захисний шар (рис. 3 а) має місце дифузійний процес, який викликаний градієнтом концентрацій. На це вказує характер кривих розподілу елементів, які спрямовані в сторону вирівнювання концентрації. Окрім цього, даний процес має взаємонаправлений характер, про що свідчить наявність в перехідному шарі одночасно елементів, які є складовими скляного покриття (Ti, Si) і елементів, що належать сталі (Fe).

Для елементів склопокриття спостерігається суттєва відмінність у глибині, на яку вони дифундують. Так, титан дифундує у сталь на глибину близько 20 мкм, а силіцій лише на 8 мкм. Можна припустити, що така дифузія титану можлива за рахунок його входження в кристалічну структуру сталі і,

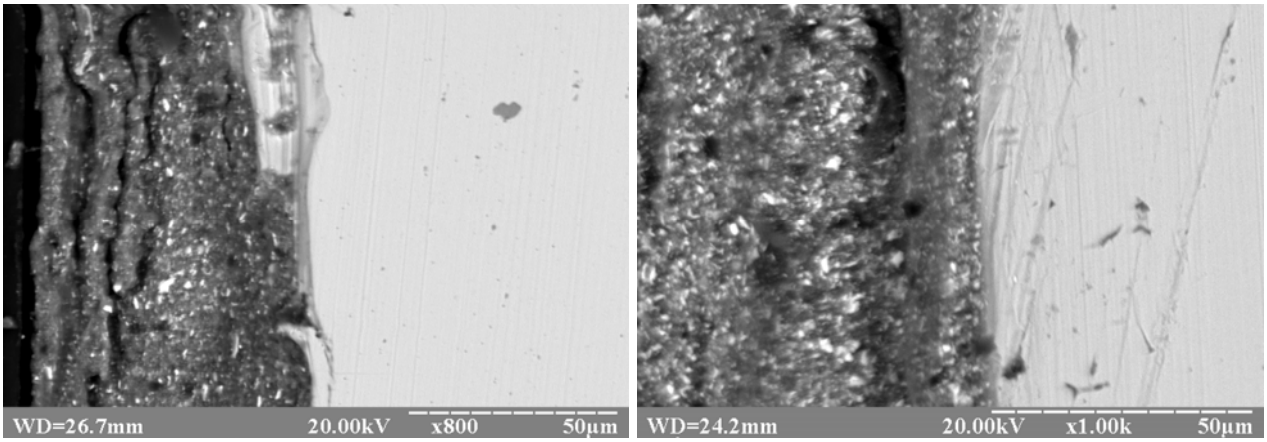
як наслідок, заповнення різного роду дефектів в структурі сталі (зокрема вакансій), які виникли під час виготовлення, нагрівання, деформації. При цьому можуть бути реалізовані декілька механізмів дифузії: обмін місцями атомів, одночасне циклічне переміщення декількох атомів, переміщення їх по міжвузлях та ін. Дифузія силіцію на незначну відстань, можливо, спричинена його низькою розчинністю в металі, зокрема, через присутність силіцію в складі сталі (вміст Si в сталі 08 КП становить 0,03%). Окрім цього, силіцій є склотвірником, тому його дифузія є незначною в порівнянні з титаном. В результаті проведених розрахунків встановлено, що значення коефіцієнту дифузії для силіцію в склі D_1 складає $1{,}75\cdot10^{-14}$ м^2/с, а коефіцієнт дифузії в сталі D_2 рівний $1{,}57\cdot10^{-14}$ м^2/с, для титану – $D_1 = 5{,}93\cdot10^{-13}$ м^2/с, $D_2 = 2{,}07\cdot10^{-13}$ м^2/с. Відносно низьке значення коефіцієнту дифузії для Si пояснює невелику відстань, на яку дифундує силіцій, незважаючи на великий градієнт концентрацій.

Присутність значної кількості заліза у перехідному шарі спричинена його великою концентрацією в сталі та високою здатністю скла розчиняти сполуки заліза, що особливо характерно для борвмісних систем. Присутність домішків заліза в борвмісному склі призводить до зниження в’язкості його розтопу, оскільки менша основність борного скла зумовлює перебування заліза у формах з високим координаційним числом і, як наслідок, входження його в структурну сітку як модифікатора. При цьому в’язкість скла понижується. Тому, в результаті високого значення градієнта концентрацій, відбувається інтенсивна дифузія заліза при порівняно невисокому значенні коефіцієнта дифузії, який для сталі складає $D_2 = 7{,}33\cdot10^{-13}$ м^2/с, а для скла $D_1 = 1{,}09\cdot10^{-12}$ м^2/с.

Величина міцності зчеплення скляного покриття системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 зі сталлю складає 0,4 МПа. Можна припустити, що таке низьке значення адгезії виникає через незначну взаємодифузію елементів склопокриття і сталі. В результаті цього стає неможливим сформувати перехідний шар достатньої товщини, який є необхідною умовою для одержання міцного з’єднання між підкладом і покриттям.

Низькі експлуатаційні показники одношарового склопокриття системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 підтверджуються даними мікроскопічних досліджень поперечних шліфів, результати яких зображені на рис. 3 *а* і дають змогу спостерігати практично по усій площині контакту між склопокриттям і сталю значні відшарування і руйнування цілісності покриття.

При вивченні концентраційного розподілу елементів в перехідному шарі, який формується на границі розділу сталь – двошарове покриття (ґрунт системи Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3 + захисний шар системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2), встановлено, що при формуванні двошарового скляного покриття, як і у випадку одношарового покриття, в зоні контакту має місце дифузійний взаємонаправлений процес (рис. 2 *б*).



а *б*

Рис. 3. Мікрофотографії перехідного шару покриття – сталь:
а - захисне покриття, б - двошарове покриття

Прагнення системи вирівняти завдяки дифузії концентрацію елементів в перехідному шарі між підкладом і ґрунтовим шаром призводить до значної дифузії заліза в ґрунтовий шар. В даному випадку спостерігається інтенсивніша дифузія в порівнянні з дифузією для одношарового покриття. Про це свідчить більша концентрація заліза в перехідному шарі і зростання товщини самого шару. Розраховані значення коефіцієнтів дифузії заліза в склопокритті $D_1 = 2{,}23 \cdot 10^{-11}$ м^2/с та сталі $D_2 = 2{,}48 \cdot 10^{-12}$ м^2/с є вищими, ніж в одношаровому покритті. Можна припустити, що такі зміни відбуваються за рахунок вищої температури формування ґрунтового шару в порівнянні із захисним шаром, а також зростання загальної тривалості формування двошарового покриття.

Аналізуючи концентраційний розподіл силіцію у дифузійній області, спостерігається деяке зменшення його концентрації в перехідному шарі, порівняно з одношаровим покриттям. При цьому товщина самого перехідного шару зростає. Це викликано меншим вмістом силіцію оксиду (45 мас. %) у ґрунтовому шарі системи Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3, порівняно із склопокриттям системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 (56,3 мас. % SiO_2). Окрім цього, можна спостерігати, що концентрація силіцію змінюється на більшу відстань, і значення коефіцієнтів дифузії в склопокритті і сталі $D_1 = 2{,}13 \cdot 10^{-13}$ м^2/с і $D_2 = 1{,}90 \cdot 10^{-13}$ м^2/с є вищими в порівнянні з одношаровим покриттям.

Дифузія фосфору в перехідному шарі відбувається на незначну відстань і значення коефіцієнтів дифузії є відносно невисокими (для сталі $D_2 = 1{,}64 \cdot 10^{-14}$ м^2/с, для склопокриття $D_1 = 2{,}01 \cdot 10^{-13}$ м^2/с). Такі результати викликані низьким вмістом фосфору оксиду (9 мас. %) у склотвірній системі Na_2O - SiO_2 - P_2O_5 - MoO_3.

Результати досліджень перехідного шару, одержаного при формуванні двошарового покриття, показують збільшення товщини перехідного шару, а також зростання значення коефіцієнтів дифузії елементів. Підтвердженням вищесказаного можуть служити зображення мікрофотографії сталь-двошарове покриття (рис. 3 *б*).

Значення величини адгезії (табл. 3) підтверджують результати попередніх мікроскопічних досліджень та розрахунку коефіцієнтів дифузії. Адгезія покриття до підкладу залежить від наявності напружень на межі контакту покриття – сталь і від товщини перехідного шару. Присутність ґрунтового шару системи Na_2O-SiO_2-P_2O_5-MoO_3 збільшує значення адгезії функціонального покриття до підкладу. Достатньо висока міцність зчеплення двошарового склопокриття до стального підкладу стає можливою завдяки наявності ґрунтового шару, до складу якого входить активатор зчеплення (MoO_3). Ґрунтове покриття виступає своєрідним перехідним шаром, який нівелює високі напруження, які виникають між металевим субстратом і захисним склопокриттям через значну різницю ТКЛР та, як показали попередні дослідження, сприяє утворенню перехідного шару на межі з металом.

Таблиця 3

Величина адгезії склопокриття до металевого підкладу

№ з/п	Склопокриття	Адгезія, МПа
1	Одношарове системи Na_2O – B_2O_3 – TiO_2 – SiO_2	0.4
2	Одношарове системи Na_2O-SiO_2-P_2O_5-MoO_3	3,4
3	Двошарове	2,4

В таблиці 4 приведені основні фізико-хімічні експлуатаційні властивості кожного із шарів покриття.

Таблиця 4

Фізико-хімічні властивості склопокрить

№ з/п	Параметр	Розмірність	Значення	
			Захисний шар	Ґрунтовий шар
1	Хімічна стійкість	мг/(см^2·год)	0,12	4,3
2	Мікротвердість	МПа	3840	1630
3	ТКЛР (x10^7)	град$^{-1}$	156	190,1
4	Товщина покриття	мкм	55	22

Хімічна стійкість є однією з найважливіших характеристик захисних покрить і її значення найбільшою мірою впливає на експлуатаційні властивості склопокриття. В результаті досліджень встановлено, що дане захисне покриття є стійким до дії хімічних реагентів і за своїми показниками (0,12 мг/(см^2·год)) може бути віднесена до кислотостійких емалей.

Одержане двошарове склопокриття характеризується достатньо високими показниками фізико-хімічних властивостей. Однак, з метою використання розробленого покриття для ремонту хімічної апаратури, що працює в агресивних умовах, прийнято рішення підвищити його основні експлуатаційні властивості шляхом введення мінеральних наповнювачів.

В четвертому розділі подані результати досліджень впливу природи і кількості мінерального наповнювача на властивості склокерамічного покриття та режими його формування.

З цією метою в склад розчину вводили дрібнодисперсні порошки TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, розмір частинок яких становив 4,5-5 мкм. Вміст зазначених наповнювачів складав 10, 20, 30 мас.%.

Використання порошкових наповнювачів потребує внесення певних корективів в загальний технологічний режим формування покриття. Крім цього, вміст в склотвірному розчині дрібнодисперних наповнювачів потребує підвищення тиску в системі пульверизації. Як показали дослідження, при вмісті наповнювачів 30 мас.% тиск в системі повинен становити 0,3 МПа. Присутність наповнювачів також суттєво скорочує тривалість зберігання приготованих розчинів (до 10 хв), що викликано явищем седиментації, яке спричиняє осідання наповнювача з об'єму розчину, і як наслідок невідтворення складу склокерамічного покриття.

Температура підкладу для термоосадження залишається незмінною і становить 600^0С. Мінімальна температура склоутворення для склокерамічного шару покриття зростає до 770 ^{0}С. Час формування – 10 хв.

Для встановлення фазового складу наповненого склопокриття проводили рентгенографічні дослідження. Вміст наповнювачів становив 30 мас.% (рис.4).

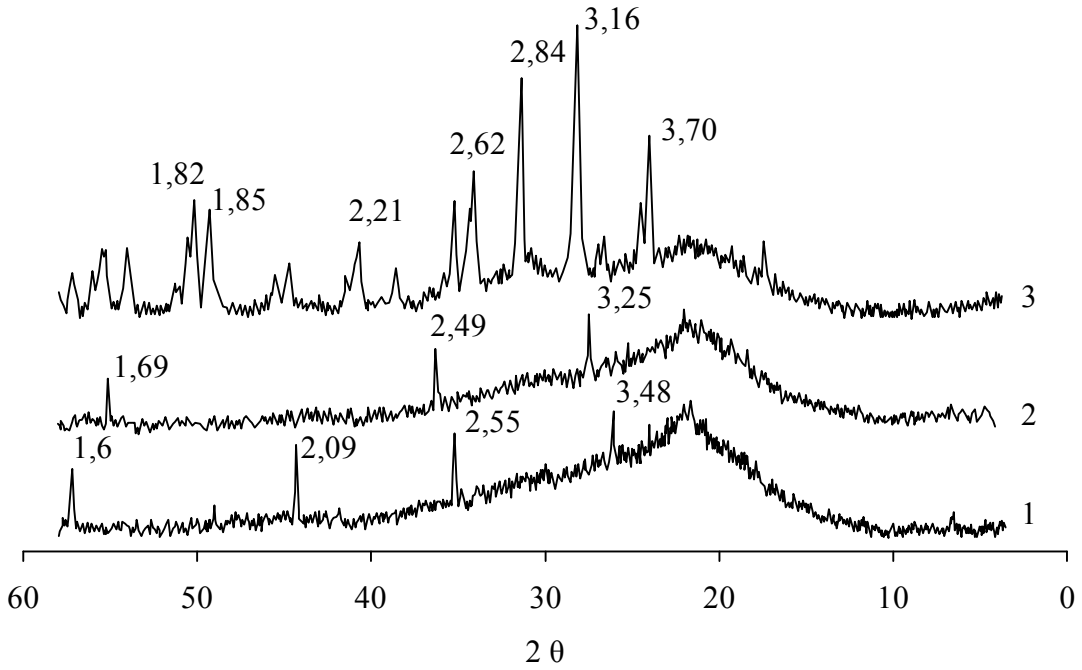
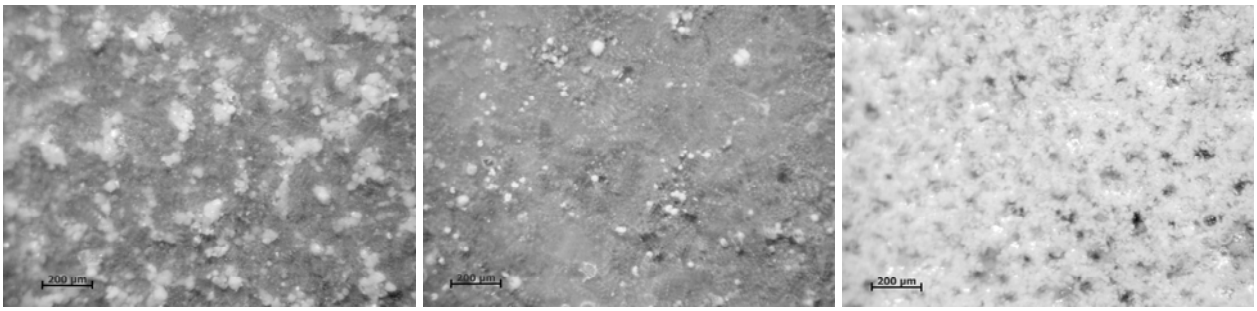


Рис. 4. Дифрактограми наповненого склопокриття:
1 - Al_2O_3, 2 - TiO_2, 3 - ZrO_2

Як видно з рис.4 на дифрактограмах для покриття, наповненого ZrO_2, спостерігаються лінії відповідного оксиду, для Al_2O_3 і TiO_2 - слабкі рефлекси та аморфне гало характерне для скла. Можна передбачати, що наповнювачі Al_2O_3 і TiO_2 частково розчиняються в скляній масі покриття. Разом з тим, решта частина наповнювача нерівномірно розподілена в об'ємі, утворюючи окремі агрегати (рис. 5). При використанні ZrO_2 на дифрактограмі присутні лінії баделеїту. Структура склопокриття, наповненого ZrO_2, характеризується

значним ступенем заповнення (рис. 5 *в*), хоча й в окремих ділянках нерівномірним розподілом кристалів.



а) *б)* *в)*

Рис. 5. Мікрофотографії наповнених склопокрить:
а - Al_2O_3; б - TiO_2; в - ZrO_2

Таким чином, можна стверджувати, що якісне склокерамічне покриття має місце при використанні ZrO_2.

Властивості склокерамічних покрить, зокрема механічні, залежать від сукупності особливостей мікроструктури, проте найбільший вплив на них мають природа, розміри і щільність розташування кристалічних зерен. Хімічні властивості в основному залежать від складу склофази, природи і розмірів кристалів.

Мікротвердість склокерамічного покриття (табл. 5) є однією із властивостей, яка визначає зносостійкість покриття. Значення мікротвердості склокристалічного покриття залежить від показників мікротвердості кристалічної і аморфної фази покриття.

Таблиця 5

Мікротвердість двошарового склокерамічного покриття

№ з/п	Кількість наповнювача, мас.%	TiO_2	Al_2O_3	ZrO_2
1	10	4300	4450	4400
2	20	4420	4480	4490
3	30	4800	5010	5050

Величина мікротвердості при введенні ZrO_2 зростає внаслідок високих характеристик самого оксиду. У випадку Al_2O_3 і TiO_2 дещо нижче значення мікротвердості можна пояснити частковим розчиненням даних оксидів в матриці скла.

Стійкість склокерамічного покриття до дії агресивного середовища визначається особливостями структури скла або склокристалічного матеріалу.

Згідно одержаних результатів (табл. 6) можна стверджувати, що введення наповнювача підвищує корозійну стійкість скляного покриття. Разом з тим необхідно відмітити вплив природи наповнювача на значення корозійної стійкості. При збільшенні кількості порошків TiO_2 і Al_2O_3 в складі покриття від 10 до 30 мас.% суттєвої зміни значення хімічної стійкості не спостерігається. При вмісті 30 мас.% зазначених оксидів корозійна стійкість є

однаковою. Зміна кількості порошку ZrO_2 від 10 до 30 мас.% призводить до збільшення хімічної стійкості покриття майже в 2 рази.

Таблиця 6

Корозійна стійкість двошарового склокерамічного покриття

№ з/п	Кількість наповнювача, мас.%	Втрата маси, мг/(см^2·год)		
		TiO_2	Al_2O_3	ZrO_2
1	10	0,07	0,07	0,065
2	20	0,06	0,07	0,06
3	30	0,06	0,065	0,04

Таким чином, найкращими експлуатаційними властивостями (табл. 7) володіє склокерамічне покриття із введенням в якості наповнювача 30 мас. % ZrO_2.

Таблиця 7

Фізико-хімічні властивості двошарового склокерамічного покриття

№ з/п	Параметр	Розмірність	Значення
1	Хімічна стійкість	мг/(см^2·год)	0,04
2	Мікротвердість	МПа	5050
3	Адгезія	МПа	2,4
4	Товщина покриття	мкм	80

Для встановлення оптимальних температурно–часових режимів формування склокерамічного покриття в умовах лабораторії використовувались стаціонарні електричні муфельні печі з конвективним теплообміном. Однак, таке обладнання не можна використовувати під час ремонту великогабаритних виробів і можна застосовувати лише для нанесення склопокриття чи ремонту окремих деталей невеликих виробів. Під час розроблення технології ремонту необхідно передбачити можливість проведення ремонту великогабаритного технологічного обладнання без його демонтажу.

В даній роботі для теплового оброблення пошкодженої стальної поверхні був використаний нагрівальний пристрій, основними елементами якого є інфрачервоний та силітовий нагрівачі, теплоізоляційний шар. Поєднання інфрачервоного випромінювання та силітових нагрівачів дозволяє суттєво скоротити час нагрівання та тривалість циклу, порівняно з конвективним нагріванням, завдяки чому можна зменшити енергетичні затрати та час, необхідний для проведення ремонту. Фіксація пристрою над поверхнею, що потребує ремонту, відбувається за допомогою електромагнітів.

В п'ятому розділі приведені результати промислових випробувань розробленої технології ремонту. Випробовування проводили в умовах ВАТ “Стрийський завод Металіст” та Державне підприємство Інженерний центр “Техно-Ресурс”. Ремонт пошкодженого емальованого покриття на даних підприємствах проводився згідно розробленого тимчасового технологічного регламенту.

Розрахунок економічної ефективності та порівняння розробленої

технології ремонту емальованих поверхонь з існуючою технологією показує зниження вартості ремонтних робіт на 10% і скорочення часу, необхідного на проведення ремонту, майже у 3 рази.

ВИСНОВКИ

1. На основі розчинової технології розроблено склокерамічне титаносилікатне покриття для ремонту стальних емальованих поверхонь. Визначено оптимальний склад ґрунтового шару склопокриття ((мас. %): Na_2O - 36, SiO_2 - 45, P_2O_5 - 9, MoO_3 - 10) та функціонального шару покриття ((мас. %): SiO_2 - 56,3; TiO_2 - 5,2; Na_2O - 28,5; B_2O_3 - 10,0). Мінеральним наповнювачем служить дрібнодисперсний порошок ZrO_2. Розроблено технологічну схему формування двошарового захисного покриття.

2. Експкриментальними дослідженнями встановлена необхідність індивідуального підходу до приготування водних розчинів інгредієнтів. Так тетраетоксисилан та тетрабутоксититан попередньо гідролізовано у визначених умовах, для решти допантів враховано їх розчинність та можливість порушувати однорідність розчину. Встановлено оптимальний порядок зливання інгредієнтів для одержання склотвірного розчину.

3. Комплексом фізичних і фізико-хімічних методів аналізу виявлено, що в одержаних розчинах під час приготування і зберігання відбуваються складні фізико-хімічні процеси, викликані хімічними реакціями між компонентами розчину та структуруванням. При цьому змінюються в’язкість, pH. Ступінь зміни залежить від складу розчинів. Так збільшення вмісту B_2O_3 в складі розчину від 3 до 5 мас. % приводить до зростання тривалості гелеутворення від 3 до 14 діб.

4. Встановлено, що температура склоутворення в системі Na_2O – SiO_2 – P_2O_5 – MoO_3 залежить, зокрема, від технології одержання скла. Використання розчинової технології дає змогу за рахунок хімічної взаємодії між компонентами в розчині одержати високооднорідну сировинну суміш з нижчою температурою топлення та склоутворення в порівнянні з традиційною технологією скла із шихти. ІЧ-спектри скла за розчиновою технологією свідчать про наявність структурних змін за рахунок нижчого ступеня зв’язності склоподібного каркасу. Це явище успішно використано для технології покриття розробленого складу.

5. Досліджено концентраційний розподіл елементів (Si, P, Ti, Fe) в дифузійній області на межі контакту сталь-склопокриття при формуванні на стальній поверхні ґрунтового шару системи Na_2O – SiO_2 – P_2O_5 – MoO_3 та функціонального шару системи Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2. Показано, що за рахунок взаємодифузії елементів формується перехідний шар товщиною біля 40 мкм. Розраховано коефіцієнти дифузії в перехідному шарі. Встановлено, що ширина дифузійної області та коефіцієнти дифузії склокерамічного покриття зростають у випадку використання ґрунтового шару, внаслідок чого адгезійна міцність покриття в цілому зростає від 0,4 до 2,4 МПа.

6. За рахунок введення в склад функціонального розчину мінеральних наповнювачів (порошків Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2) одержано склокерамічне покриття

з підвищеними експлуатаційними властивостями (мікротвердістю, хімічною стійкістю). Розподіл наповнювачів та характер кристалічних групувань залежить від концентрації, змочувальної та агрегативної здатності склоподібним розчином. Найефективнішим наповнювачем визнано ZrO_2, вміст якого в кількості 30 мас.% підвищує хімічну стійкість в 3 рази.

7. На підставі результатів експериментальних досліджень обґрунтовано технологічну схему формування склокерамічного захисного покриття на пошкодженій стальній поверхні, яка полягає у приготуванні однорідних розчинів, поетапного нанесення їх на розігріту поверхню та обтоплення кожного шару. Для нагрівання пошкодженої ділянки використано інфрачервоний пристрій вдосконаленої конструкції.

8. Промисловими випробуваннями, в умовах діючих виробництв, доведена ефективність розробленого склокерамічного покриття під час ремонту виробу "Резервуар для зберігання палива, води, бурового розчину" на підприємстві ВАТ "Стрийський завод Металіст" та реактора-змішувача на Державному підприємстві Інженерний центр "Техно-Ресурс". Економічні розрахунки показали, що собівартість розробленого покриття в порівнянні з однокомпонентною термостійкою емаллю КО-868 ЦЕРТА зменшується на 10%.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вахула Я.І. Склоутворення в системах Na_2O – TiO_2 – SiO_2 та Na_2O – B_2O_3 – TiO_2 – SiO_2 на основі колоїдних розчинів / Я.І. Вахула, М.Я. Мацигін // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С. 245-248. (*Здобувачем розроблено склотвірні системи, одержані склотвірні розчини та встановлені температурні області склоутворення*).

2. Вахула Я.І. Оцінка якості і температури формування склопокрить, одержаних із силікатних колоїдних розчинів / Я.І. Вахула, М.Я. Мацигін // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – 2006. – № 25. – С. 164 -169. (*Здобувачем досліджено вплив окремих оксидів на температуру формування склопокрить*).

3. Вахула Я.І. Зміна властивостей колоїдних силікатних розчинів в процесі гелеутворення / Я.І. Вахула, В.О. Васійчук, М.Я. Мацигін // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 28-31. (*Здобувачем досліджено зміну властивостей склотвірних розчинів під час золь-гель переходу*).

4. Мацигін М.Я. Приготування фосфатних склоутворюючих розчинів із забарвлюючими компонентами / М.Я. Мацигін, Х.С. Бесага, Я.І. Вахула // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 320-322. (*Здобувачем досліджено вплив компонентного складу фосфатних склотвірних систем на температуру формування склопокриття*).

5. Процессы, протекающие в бор- и молибденсодержащих фосфатных стеклообразующих растворах / Я.И. Вахула, М.Я. Мацыгин, К.С. Бесага, Л.В. Жук // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 5 – С. 718-720.

(*Здобувачем розроблено легкотопкі фосфатні склотвірні системи та досліджено процеси, що протікають в склотвірних розчинах*).

6. Кузнецова М.Я. Підвищення корозійної стійкості титаносилікатного склопокриття / М.Я. Кузнецова // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2008. – № 609. – С. 293-294.

7. Вахула Я.І. Дифузійні процеси на межі контакту сталь-склопокриття / Я.І. Вахула, Я.М. Гумницький, М.Я. Кузнецова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – № 5/6 (41). – С. 13-16. (*Здобувачем проведено аналіз дифузійних процесів на межі контакту сталь-склопокриття та розраховано коефіцієнти дифузії елементів*).

8. *Мацигін М.Я.* Властивості титаносилікатних колоїдних розчинів // Тези 63-ої студентської науково-технічної конференції (листопад-грудень). – Львів: Національний університет "Львівська політехніка", 2005. – С. 226-227.

9. *Вахула Я.И., Мацыгин М.Я.* Свойства титаносиликатных коллоидных растворов для получения коррозионно-стойких стеклянных покрытий // Доклады 7-ой международной конференции "Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов" (24-28 квітня). – Харьков: Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", 2006.– С. 192-194. (*Здобувачем проведено віскозиметричні дослідження колоїдних титаносилікатних розчинів*).

10. *Вахула Я.І., Мацигін М.Я.* Оцінка якості і температури формування склопокрить, одержаних із силікатних колоїдних розчинів // Тези науково-технічної конференції "Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів" (27-29 вересня). – Дніпропетровськ: Український державний хіміко-технологічний університет, 2006. – С. 55. (*Здобувачем досліджено вплив кількості B_2O_3 на температуру склоутворення та якість одержаного склопокриття*).

11. *Мацигін М.Я., Бесага Х.С.* Одержання фосфатних склопокрить на основі розчинової технології // Тези третьої міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології" (22-24 травня. 2007 р.). – Дніпропетровськ: Державний виший навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", 2007. – С.160. (*Здобувачем розроблено склади фосфатних склотвірних розчинів*).

12. *Вахула Я.І., Мацигін М.Я., Бесага Х.С.* Легкотопкі кольорові склопокриття на основі розчинової технології // Матеріали першої науково-практичної конференції "Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів" (31 травня). – Львів: Львівський ЦНТЕІ, 2007 – С.19-20. (*Здобувачем розроблено режими формування легкотопких фосфатних склопокрить)*.

13. *Кузнецова М.Я., Жук Л.В.* Склокерамічне корозійностійке покриття // Матеріали другої науково-практичної конференції "Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів" (25-26 вересня). – Львів:

Львівський ЦНТЕІ, 2008. – С.104-105. (*Здобувачем досліджено вплив природи наповнювача на експлуатаційні властивості титаносилікатного склокерамічного покриття*).

14. Пат. 43352 Україна, МПК С 03 С 17/28 Плівкотвірний розчин / Вахула Я.І., Кузнецова М.Я.; заявник і патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – № 200903049; заявл. 31.03.2009; опубл. 10.08.2009; Бюл. № 15. (*Здобувачем досліджено властивості склотвірних розчинів та проведено аналіз патентних матеріалів*).

АНОТАЦІЯ

Кузнецова М. Я. Склокерамічні титаносилікатні покриття для регенерації емальованих стальних поверхонь. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний університет "Львівська політехніка". Львів, 2010.

Дисертаційна робота присвячена розробленню технології ремонту та регенерації емальованого стального технологічного обладнання шляхом формування на пошкодженій емальованій поверхні двошарового склокерамічного покриття. Вибрано склотвірні системи для формування ґрунтового і захисного шару покриття та вивчено процеси, що протікають в склотвірних розчинах.

Встановлено технологічні параметри процесу формування двошарового покриття. Вивчено дифузійні процеси, що відбуваються на межі контакту сталь-склопокриття в залежності від природи покриття та їх вплив на адгезію склопокриття до підкладу.

Показано перспективність використання мінеральних наповнювачів з метою одержання склокерамічного покриття з високими експлуатаційними властивостями.

Досліджено експлуатаційні властивості двошарового склокерамічного покриття. Показано, що внаслідок формування гетерогенної структури склокерамічне покриття можна використовувати для ремонту обладнання, що працює в агресивних умовах.

Ключові слова: ремонт, розчинова технологія, склопокриття, дифузія, склокераміка.

АННОТАЦИЯ

Кузнецова М. Я. Стеклокерамические титаносиликатные покрытия для регенерации эмалированных стальных поверхностей. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный университет "Львовская политехника". Львов, 2010.

Диссертационная работа посвящена разработке технологии ремонта и регенерации эмалированного стального технологического оборудования путем формирования на поврежденной эмалированной поверхности двухслойного стеклокерамического покрытия с помощью растворной

технологии. Выбраны и оптимизированы стеклообразующие силикофосфатная и титаносиликатная системы для формирования грунтового и защитного слоя покрытия. Изучены процессы гелеобразования в стеклообразующих растворах титаносиликатной системы, а также химические взаимодействия между компонентами силикофосфатного стеклообразующего раствора.

Установлено, что силикофосфатные стеклообразующие растворы являются стойкими к гелеобразованию и могут сохраняться длительное время без изменения свойств. Растворы титаносиликатной системы по природе являются коллоидными, со временем образуют гель, непригодный к использованию по методу растворной технологии. Длительность гелеобразования титаносиликатных стеклообразующих растворов возрастает с увеличением объема допантов и содержанию B_2O_3. Проведенные исследования позволили разработать технологию получения однородных стеклообразующих растворов силикофосфатной и титаносиликатной систем и установить оптимальный метод нанесения стеклообразующих растворов на обрабатываемую поверхность.

Обоснованы технологические параметры процесса формирования двухслойного покрытия. Показано, что для получения качественного сплошного покрытия необходимо проводить четырехкратное нанесение раствора с последующим обжигом продуктов термоосаждения каждого из слоев. Температура подложки при формировании силикофосфатного грунтового слоя покрытия составляет 300^0C, температура обжига - 780^0C. Формирование защитного титаносиликатного слоя покрытия происходит при температуре подложки - 600^0C, температуре обжига - 760^0C.

Установлено влияние способа получения силикофосфатного грунтового слоя покрытия на его свойства. Показано, что использование растворной технологии дает возможность уменьшить температуру формирования стеклопокрытия по сравнению со стеклопокрытием, полученным по традиционной технологии.

Изучены диффузионные процессы, происходящие на границе контакта сталь - грунтовое стеклопокрытие и сталь - защитное стеклопокрытие. Расчетные значения коэффициентов диффузии и глубина диффузионной зоны показали наличие взаимного перехода элементов из стали в стеклопокрытие и в обратном направлении, за счет чего образуется переходный слой. Установлено расширение диффузионной области на границе контакта сталь-стеклопокрытие в случае применения грунтового слоя, который повышает адгезию покрытия к металлу.

С целью получения стеклокерамических покрытий с высокими эксплуатационными свойствами исследовано влияние природы и количества минеральных наполнителей. Установлено, что наивысшими эксплуатационными свойствами обладают стеклокерамические покрытия с использованием в качестве наполнителя 30 масс. % ZrO_2. Его химическая стойкость возрастает в 3 раза по сравнению с ненаполненным

титаносиликатним покрытием, величина микротвердости увеличивается до 5050 МПа.

Предложена усовершенствованная принципиальная схема инфракрасного нагревательного устройства для регенерации поврежденного эмалированного покрытия. Использование нагревательного устройства данной конструкции позволяет производить ремонт поврежденных участков эмалированного покрытия без необходимости демонтажа технологического оборудования, а также существенно сократить время нагревания и длительность цикла по сравнению с конвективным нагревом, благодаря чему уменьшаются энергетические затраты и время, необходимое для проведения ремонта.

Промышленными испытаниями на ОАО “Стрийский завод Металіст” и Государственном предприятии Инженерный центр “Техно-ресурс” подтверждена эффективность использования разработанной технологии для регенерации поврежденных участков эмалевого покрытия. Двухслойное стеклокерамическое защитное покрытие, полученное по разработанной технологии, характеризуется высокими эксплуатационными показателями и стойкостью в условиях агрессивных сред и повышенных температур.

Ключевые слова: ремонт, растворная технология, стеклопокрытие, дифузия, стеклокерамика.

SUMMARY

Kuznetsova Marta. Glass-ceramic titanosilikatni coverages are for the regeneration of the enameled steel surfaces. – Manuscript.

Dissertation for a Candidate degree in Technical Sciences in speciality 05.17.11 – technology of refractory non-metallic materials. – National University “Lvivska politechnika”. Lviv, 2010.

Dissertation work is devoted to development of enameled steel technological equipment maintenance and regeneration technology by two-layer glass-ceramic cover formation on damaged enameled surface. The glass-forming systems for producing of priming and protecting layer are chosen and processes passing in glass-forming solutions are studies.

The technological parameters of two-layer cover forming are determined. The diffusion processes passing on steel-glass cover contact surface in dependence on cover nature and their effect on glass cover to base layer adhesion are studied.

It is shown the perceptivity of mineral fillers usage for glass-ceramic cover with high operating characteristics obtaining.

The operating characteristics of two-layer glass-ceramic cover are investigated. It is proved that due to heterogeneous structure forming the glass-ceramic cover can be used for equipment that is working in aggressive conditions maintenance.

Key words: maintenance, solution technology, glass cover, diffusion, glass-ceramic.