

БЕСФТОРИСТЫЕ ТИТАНОВЫЕ ЭМАЛИ ДЛЯ БЫТОВОЙ ТЕХНИКИ

Н. М. Левшакова, Е. В. Лисок

Учреждение образования «Белорусский государственный
технологический университет», г. Минск

Научный руководитель И. М. Терещенко

Диоксид титана широко используется в качестве глушителя эмалей, на основе которых получают белые покрытия по стали, одновременно сообщая им большую устойчивость к кислотам и улучшая их механические свойства. Диоксид титана может существовать в форме рутила, анатаза и брукита, который встречается очень редко. Рутил является единственной стабильной формой при всякой температуре, анатаз – метастабильная форма. Однако присутствие TiO_2 в эмали в виде анатаза важно для ее качества, хотя показатель преломления рутила выше (рутил – $n = 2,921$ для $\alpha = 0,45$ мкм и $2,645$ для $\alpha = 0,7$ мкм против $2,699$ и $2,493$ соответственно у анатаза).

Известно, что диоксид титана, используемый в качестве глушителя эмалей, на основе которых получают белые покрытия по стали, полностью растворяется при варке фритт. В ходе обжига покрытий кристаллы диоксида титана выделяются из расплава в виде анатаза, который при повышенных температурах обжига ($820\text{--}850$ °С) быстро переходит в рутил. Эта трансформация приводит к ухудшению эстетических характеристик покрытий, в которых начинает доминировать желтовато-кремовая окраска вместо голубовато-белых оттенков, характерных в случае кристаллизации анатаза. В связи с этим важной задачей является определение факторов, способных обеспечить снижение скорости полиморфного превращения анатаз–рутил в ходе обжига титановых покрытий по металлу.

Белизна покрытий

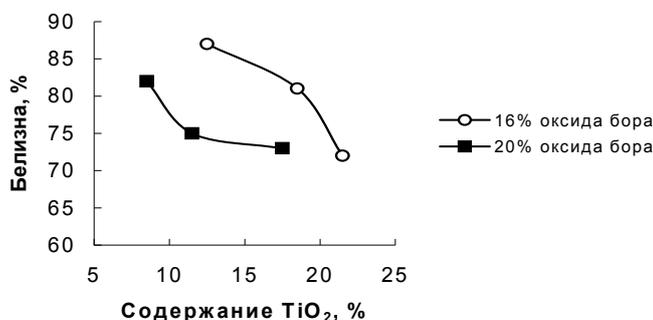


Рис. 1

Опытные составы эмалей синтезировались в системе $\text{K}_2\text{O}\text{--}\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{TiO}_2\text{--}\text{SiO}_2$ в ходе тигельной варки в газовой печи при 1350 °С. Область составов опытных стекол варьировалась в треугольнике $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{TiO}_2$ указанной системы при постоянном содержании остальных составляющих. В ходе настоящей работы установлены три фактора, влияющих на скорость перехода анатаз–рутил:

1. Влияние химического состава на показатели качества (белизна, блеск) и фазовый состав эмалевых покрытий. Установлено, что замена TiO_2 на Al_2O_3 в некоторых разрезах системы с постоянным содержанием оксида бора способствует возрастанию показателя белизны эмалевых покрытий (рис. 1).

Данными рентгенофазового анализа показано, что при чрезмерном содержании V_2O_5 в составе эмалей в продуктах кристаллизации наблюдается только рутил, при среднем содержании V_2O_5 количество анатаза стремительно возрастает и преобладает над рутилом. При малом содержании V_2O_5 относительное количество анатаза вновь уменьшается и перестает доминировать над рутилом.

2. Введение модифицирующих добавок, катионы которых способны встраиваться в структуру диоксида титана, замещая в ней ион Ti^{+4} . Изменение параметров кристаллической ячейки TiO_2 в этом случае существенно влияет на скорость перехода анатаз–рутил. Было изучено влияние следующих модифицирующих добавок: ZnO , ZrO_2 , WO_3 , Sb_2O_3 , CeO_2 , Co_3O_4 , MoO_3 .

Установлено, что введение оксида цинка обеспечивает значительную доминацию анатаза в качестве глушащей фазы, что приводит к увеличению показателя белизны по сравнению с исходным образцом, не содержащим оксида цинка. Положительное влияние оксида цинка отмечается, однако в узком интервале концентраций, превышение рамок которого ведет к ухудшению качественных характеристик покрытия. Введение диоксида циркония приводит к постепенному возрастанию блеска и повышает показатель белизны по сравнению с исходным образцом.

Введение оксида церия приводит к возрастанию показателя белизны, но при этом отмечается значительное снижение блеска. Оксиды вольфрама и молибдена отрицательно влияют на показатели качества покрытий: внешний вид и показатель белизны, но следует отметить, что их добавление приводит к некоторому увеличению блеска эмалевых покрытий. При объяснении данного эффекта можно предположить, что катионы добавок-модификаторов, встраиваясь в кристаллическую решетку диоксида титана, переводят его из Ti^{+4} в Ti^{+3} , в результате чего ухудшается белизна покрытий.

Введение оксида кобальта существенно не влияет на показатель белизны, но придает покрытию голубоватый оттенок, в результате чего создается визуальный эффект повышения белизны, что не менее важно.

Введение оксида сурьмы обеспечивает доминацию анатаза в качестве глушащей фазы. Результатом этого является повышение показателя белизны (рис. 2). Однако положительное влияние модифицирующей добавки отмечается в узком интервале ее концентрации, превышение которого ведет к ухудшению внешнего вида покрытия, поскольку рост содержания добавки приводит к накоплению в эмали ионов Ti^{+3} , что приводит к появлению серого оттенка поверхности образцов.

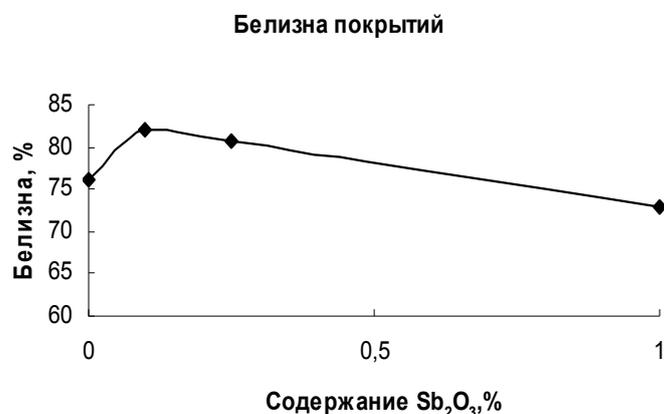


Рис. 2

3. Влияние предкристаллизационной термической обработки опытных фритт на фазовый состав продуктов их кристаллизации. Установлено, что надлежащая температура предварительной термической обработки фритты, определяемая по ее термограмме, приводит к резкому замедлению скорости превращения анатаз–рутил, что приводит к существенному повышению белизны покрытий на основе термообработанных эмалей и к доминации анатаза над рутилом (рис. 3).

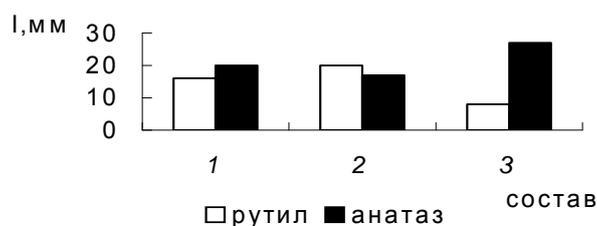


Рис. 3. Изменение интенсивности дифракционных максимумов рутила и анатаза:
1 – исходный образец; 2 – образец, содержащий WO_3 ;
3 – предварительно термообработанный образец, содержащий WO_3

Как видно из рис. 3, белизна опытного покрытия увеличилась по сравнению с образцом, не прошедшим термообработку, при том же количестве добавок, а также она увеличилась по сравнению с эталонным опытным покрытием.

Предположено, что термическая обработка фритты приводит к зарождению и развитию центров кристаллизации анатаза, которая при последующем обжиге покрытий трансформируется в более совершенные и крупные кристаллы анатаза, что смещает температуру их перехода в рутил в область повышенных температур.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ СТАЛИ ШЛАКОМ В УСЛОВИЯХ СОВРЕМЕННЫХ ДУГОВЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ

А. А. Чичко

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Научный руководитель В. Ф. Соболев

Одной из задач современного сталеплавильного производства является снижение себестоимости выплавляемой стали. Важную роль при этом играет оптимизация плавки с целью уменьшения расходуемых шлакообразующих, коррозии футеровки и потерь тепла со шлаком. Потери тепла в ходе окислительного рафинирования стали обусловлены нагревом и разложением вводимых шлакообразующих, износ футеровки – вымыванием из нее окиси магния. Мерой снижения материальных и энергетических затрат может являться оптимизация состава сталеплавильного шлака.

Целью данной работы является моделирование шлакового режима плавки с целью установления пределов удаления фосфора при обновлении шлака добавкой извести с фиксированной массой, оптимизации концентрации окиси магния в сталеплавильном шлаке, сравнительной характеристики затрат тепла при использовании различных шлакообразующих добавок.

При моделировании шлакового режима использовались термодинамические расчеты растворимости окиси магния, коэффициента перераспределения фосфора между металлом и шлаком, а также нагрева и разложения известняка. Для расчета растворимости окиси магния и распределения фосфора использовался аппарат теор-