

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 666.3:621.793

DOI

Казимиренко Ю.О.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

Лебедєва Н.Ю.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

Макруха Т.О.

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова

ЗАСТОСУВАННЯ ЗОЛЬНИХ МІКРОСФЕР ДЛЯ ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА СТАЛЕВІЙ ПОВЕРХНІ

Стаття присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми розробки нових композиційних покриттів з використанням виробничих відходів теплових електростанцій – зольних мікросфер. Мікросфери є цінною вихідною сировиною, яку додають до складу сумішей холодного твердіння задля зниження щільності та теплопровідності, здатності гасити динамічні коливання і вібрації, хімічної інертності тощо. Аналіз існуючих технологій показав перспективи застосування електродугового напилення, що дасть змогу розширити сфери застосування композицій. Метою роботи є експериментальне доведення можливостей застосування зольних мікросфер у складі композиційних електродугових покриттів на сталевій поверхні та встановлення закономірностей їх структуроутворення. Для нанесення покриттів використано суцільнотягнуті дроти марок Св-08 і 65Г, як наповнювач – зольні мікросфери алюмосилікатного складу у об'ємній кількості 10...25 %, товщина покриття, напиленого на підкладці зі сталі марки Ст3 становить 1...1,5 мм.

В роботі застосовано методи оптичної та електронної мікроскопії, рентгеноструктурний і мікрорентгеноспектральний аналіз, вимірювання твердості.

Досліджено морфологічні характеристики і фазовий склад обраних мікросфер. Зольні мікросфери алюмосилікатного складу мають мікрокристалічну будову з наявністю модифікацій Al_2O_3 , α - і β -кристобаліту, α - і β -кварцу. Встановлено, що при напиленні мікросфери зазнають обволікання диспергованими краплями розплавленого металу, проте зберігатимуть сферичну форму, фазовий і хімічний склад; на поверхні поділу зі сталевією матрицею нових фаз не утворюється. Ефективність застосування зольних мікросфер для формування покриттів підтверджується результатами вимірювання твердості. Покриття, наповнені зольними мікросферами, мають підвищену на 8...22 % твердість за Віккерсом. Застосування золошлаків у нових технологіях є перспективним практичним напрямом, реалізація якого допоможе у пошуку дефіцитної мінеральної сировини. Результати досліджень можуть бути корисними для хімічної промисловості, енергетики, технологій судно- та машинобудування.

Ключові слова: мікросфери, покриття, електродугове напилення, виробничі відходи, теплові електростанції.

Постановка проблеми. Ефективна робота українських теплових електростанцій пов'язана з виділенням великої кількості паливних відходів, мінеральні компоненти яких перетворюються на золошлаки, що накопичуються у золовідвалах; це негативно впливає на навколишнє середовище. Тому питання утилізації паливних відходів ставляться дуже гостро. В результаті спалювання частинок вугілля при температурах 1600...1800 °C утворюються складні силікати, які в процесі плав-

лення під дією розчинених у них газів перетворюються на сферичні краплі (мікросфери) з газовою атмосферою в середині, до якої входять азот, кисень, оксид вуглецю [1, с. 28-34]. Мікросфери є цінною вихідною сировиною, яку активно застосовують у своїх технологіях видобувні компанії, будівельна галузь, виробництва з композиційних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В роботі [2, с. 212-220] авторами проаналізовано

діяльність Бурштинської, Придніпровської, Трипільської, Криворізької і Чернігівської ТЕС з виробництвом зольних мікросфер та їх просуванням на промислових ринках України, Німеччини, Італії, Словаччини, Казахстану, Республіки Корея, Нідерландів, Республіки Молдова, Румунії та Туреччини. Їх хімічний склад безпосередньо залежить від мінеральних компонентів вугілля, зокрема наявності глинистих мінералів, гідролізу, кварцитів і вмісту кварцу, піриту, доломіту, магнезиту, сидериту, які протягом виробничих процесів зазнають складних хімічних і фазових перетворень, чому присвячено роботи [1, с. 28-34], [3, с. 38-41].

Додавання зольних мікросфер до складу сухих будівельних сумішей та вогнетривів надає їм зниженої щільності та теплопровідності, здатності гасити динамічні коливання і вібрації, хімічної інертності, що обумовлює їх використання у розчинниках, органічних рідинах, кислотах, лугах, воді. Технології виготовлення матеріалів є низькотемпературними і ґрунтуються на високій плинності, компактному укладанні зольних мікросфер, їх здатності гальмувати усадочні процеси при твердінні та полімеризації сумішей. Проте розширити області застосування та надати матеріалам нових експлуатаційних властивостей можливо шляхом поєднання у одній композиції металевих і неметалевих компонентів, що вимагатиме впровадження високотемпературних технологій.

Теоретичними передумовами для створення таких композицій є наукові уявлення про фізико-хімічні процеси з'єднання скла або кераміки з металами [4] [5, с. 18-27], формування полідисперсних композитних середовищ з використанням неметалевих мікросфер [6, с. 21-28; 7, р. 95-97] та власні розробки авторів статті з науково-технічних основ нанесення електродугових покриттів, наповнених порожніми скляними мікросферами на сталеву поверхню [8, с. 41-49]. Завдяки зручності та енергоефективності електродугове напилення вважається перспективним високотемпературним методом, за допомогою якого на металеві покриття можна наносити метал-скляні або метал-керамічні покриття товщиною до 1,5 мм, про що свідчать роботи [9, с. 3-10; 10, с. 9-17]. Дрібнозерниста структура покриттів формується під час плавлення суцільнотягнутих зварювальних дрітків через виникнення між ними електричної дуги та перенесення стисненим газом крапель на напилювальну поверхню. Розглянутий в роботах [8-10] досвід включає у себе додавання у зону електричної дуги дисперсних неметалевих частинок, проте

застосування зольних мікросфер у високотемпературних технологіях, зокрема у електродуговому напиленні, ще не було досліджено. Виявлення відмінностей та встановлення закономірностей формування структури нових дисперснонаповнених покриттів може бути корисним для розвитку методів захисту деталей і механізмів у машинобудуванні, енергетиці, хімічній промисловості.

Метою роботи є експериментальне доведення можливостей застосування зольних мікросфер у складі композиційних електродугових покриттів на сталевій поверхні та встановлення закономірностей їх структуроутворення.

Виклад основного матеріалу дослідження. Експериментальні роботи включали у себе формування на підкладці з вуглецевої сталі марки Ст3 (ГОСТ 380-2005) двох видів композиційних покриттів, для чого застосовано суцільнотягнуті дроти найбільш доступних та недорогих сталей (табл. 1), здатних до структурно-фазових перетворень при термодформаційному обробленні. Це дріт пружинно-ресорної сталі ферито-перлітної структури марки 65Г (ГОСТ 14959-79) та низьковуглецевий зварювальний дріт марки Св-08 (ГОСТ 2246-70). Досвід їх застосування для електродугового напилення викладено в роботах [9, с. 3-10], [10, с. 9-17]. Як наповнювач застосовано мікросфери алюмосилікатні «Піносфера» марки МПк200-400 (виробник – ТОВ «Виробниче об'єднання Мікросфери», Україна), які застосовуються в технологіях виготовлення термопанелей, фактурних фарб тощо.

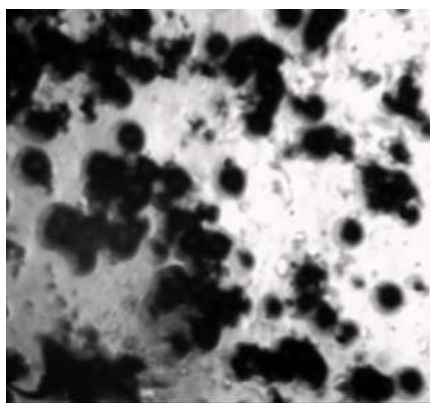
Алюмосилікатні порожні мікросфери (АСПМ) – тверді сипучі частинки світло-сірого кольору з насипною щільністю 50...60 кг/м³ і дисперсністю 200...400 мкм. Для дослідження морфологічних характеристик застосовано методи оптичної металографії з використанням оптичних мікроскопів ММР-2Р і БІОЛАМ-І та рентгеноструктурний аналіз (РСА), виконаний за допомогою установки ДРОН-3 у випромінюванні молібдена $M\alpha_{Mo}=0,071069$ нм з режимами зйомки $U=40$ кВт, $I=40$ мА. Ідентифікацію фаз здійснено за допомогою картотеки ASTM (Published by the American Society for testing materials) та шляхом зіставлення результатів РСА з діаграмами стану алюмосилікатних матеріалів [11, р. 96-104].

Результати мікроструктурного аналізу з обробкою цифрових зображень (рис. 1) статистичними засобами візуалізації показали навіть ідеальну сферичність дослідних частинок, гаусівський розподіл яких за діаметром складатиме: 80 % – 200...300 мкм; 20 % – 300...400 мкм.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

Матеріали	Хімічний склад, мас.%, %
Сталева підкладка	
Ст3 (ГОСТ 380-2005)	C – 0,14...0,22; Mn – 0,30...0,60; Si – не більше 0,05; Fe – основа
Зварювальний дріт	
65Г (ГОСТ 14959-79)	C – 0,62...0,7 %; Si – 0,17...0,37 %; Mn – 0,9...1,2 %; Cr не більше 0,25 %; Fe – основа
Св-08 (ГОСТ 2246-70)	C – 0,5...0,12 %; Si – 0,17...0,37 %; Mn – 0,35...0,65 %; Cr не більше 0,1 %; Fe – основа
Наповнювач	
АСПМ (ТУ 5717-001-11842486-2006)	SiO ₂ – 74,9%; Al ₂ O ₃ – 13,9%; K ₂ O – 2,8%; Na ₂ O – 1,9%; Fe ₂ O ₃ – 0,9%; CaO – 1,2%; FeO – 0,6%; TiO ₂ – 0,2%

Рис. 1. Оптична мікрофотографія мікросфер, $\times 100$

Рентгеноструктурний аналіз довів загальну рентгеноаморфність мікросфер, проте показав наявність на дифрактограмах ліній α - і β -квартциту, α - і β -кварцу, та кристалічних модифікацій Al₂O₃ (табл. 2).

Покриття товщиною 1...1,5 мм нанесено з одного боку на попередньо оброблені струменево-абразивною обробкою пластини зі сталі Ст3 розміром 10×140×3 мм. Технологічні режими електродугового напилення підібрані згідно з рекомендаціями авторів робіт [9, с. 3-10], [10, с. 9-17]: сила струму – 80; 120; 160 А; тиск повітря – 0,4; 0,5; 0,6 МПа; витрати мікросфер – 150 г/хв; швидкість подачі дроту – 4,2 м/хв; відстань від сопла до напилювальної поверхні – 80 мм.

Варіювання величинами сили струму та тиску повітря дає змогу отримувати зразки з різним наповненням мікросферами: від 10 до 25 %. Експериментальні роботи показали схильність алюмосилікатних мікросфер утворювати конгломерати та великий відсоток втрат матеріалу при напиленні (більше 50 %), що не дозволяє точно розраховувати дозування та точний об'ємний вміст і являє собою певні технологічні труднощі.

Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу АСПМ

Кут відбивання, 2 θ , °	Міжплощинна відстань, d, Å	Кристалічні модифікації
16,7	2,447	γ -Al ₂ O ₃
16,9	2,4189	SiO ₂ (α -квартциту)
17,05	2,397	γ -Al ₂ O ₃
19,45	2,1036	α -Al ₂ O ₃
20,45	2,00183	γ -Al ₂ O ₃
20,65	1,9826	γ -Al ₂ O ₃
22,3	1,837	SiO ₂ (β -кварц)
22,55	1,817	SiO ₂ (α -кварц)
22,75	1,8016	SiO ₂ (α -кварц)
24,95	1,645	SiO ₂ (β -квартциту)
26,275	1,563	SiO ₂ (β -кварц)
29,35	1,402	γ -Al ₂ O ₃
30,00	1,372	γ -Al ₂ O ₃

Топографію напиленої поверхні досліджено методами електронної мікроскопії, фазовий склад вивчено на відокремлених від підкладки зразках за допомогою РСА. Хімічний склад мікрообластей навколо мікросфер досліджено з використанням мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) за допомогою мікроскопа-мікроаналізатора РЭММА-102-02. Об'ємне наповнення покриттів мікросферами визначено точковим аналізом з обробкою цифрових мікрофотографій, зроблених за допомогою оптичного мікроскопа БІОЛАМ-І.

Напилені покриття на основі Св-08 і 65Г матимуть схожу полідисперсну пористу структуру (рис. 2) зі сферичними включеннями, які за результатами РСА не зазнають фазових перетворень. Інтенсивність на рентгенограмах спектрів Fe (111) свідчить про набуття мікросферами ефекту поверхневої металізації через обволікання диспергованим розплавленим металом, який при

попаданні на сталеву підкладку, охолоджується з утворенням мікрооб'ємів зі сферичними включеннями.

На поверхні поділу між сталеною матрицею та мікросферами нових хімічних сполук не утворено, що показує відсутність протікання процесів міжфазної взаємодії під час електродугового наплення; це також підтверджується результатами МРСА. На рис. 3, як приклад, наведено спектрограму з поверхні мікросфери у складі покриття на основі Св-08.

Результати досліджень порівняно з особливостями структури електродугових покриттів, наповнених скляними мікросферами та порошками [8, с. 41-49]. Визначено, що структуроутворення дослідних покриттів на відміну від метал-скляних композицій не пов'язано з ліквідаційними процесами у АСПМ: при короткочасному попаданні у зоні електродугового струменя у стінках мікросфер не відбувається утворення склофаз, наяв-

ність якої сприятиме зміцненню адгезійних і когезійних зв'язків.

Ефект від наповнення електродугових покриттів зольними мікросферами визначено за результатами вимірювань твердості HV_5 (табл. 3), для чого застосовано прилад ТП з навантаженням на індентор 5 кг та використано спеціально підготовлені поперечні мікрошліфи; погрішність вимірювань не перевищувала $\pm 10\%$.

Таблиця 3

Твердість покриттів

HV_5 , ГПа	Покриття без наповнювача	Покриття з АСПМ (об'ємн. 18 %)
Св-08	2,10	2,56
65Г	2,50	2,70

Порівняння результатів з покриттями без наповнювача показали підвищення твердості на 8...22 %, що можна пояснити формуванням

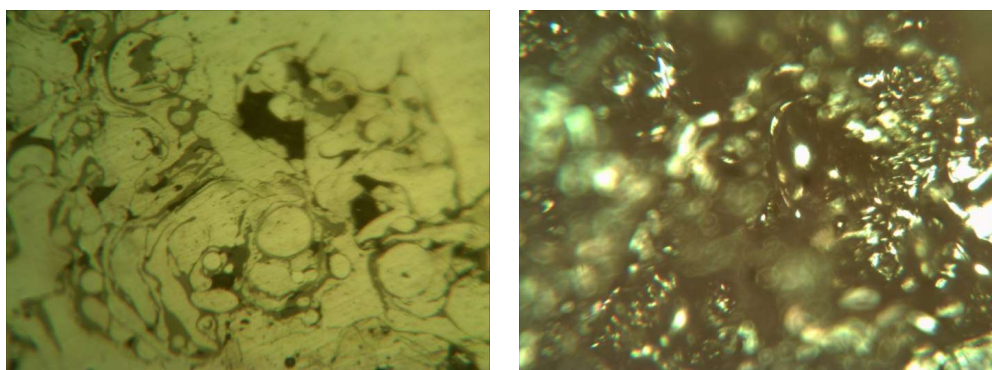


Рис. 2. Оптичні мікрофотографії покриттів, наповнених АСПМ:
а – поперечного шліфа ($\times 350$) композиції з Св-08;
б – топографії поверхні ($\times 150$) композиції з 65Г

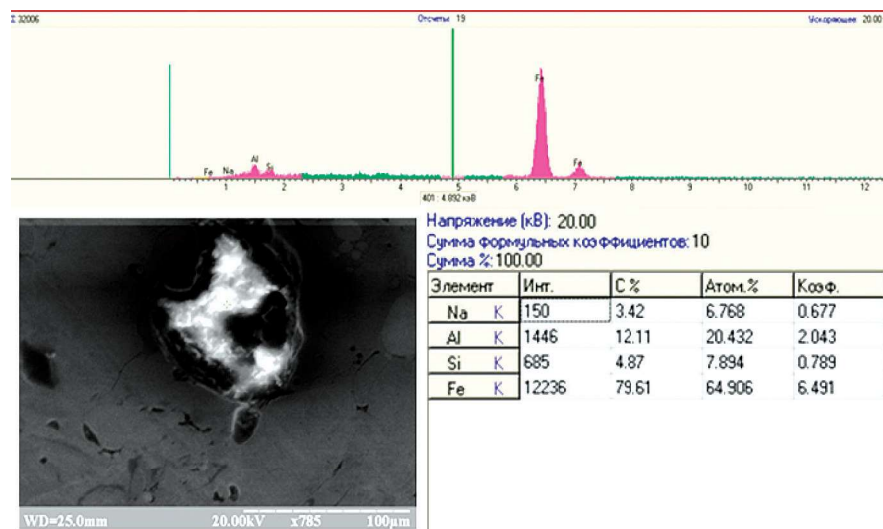


Рис. 3. Результати МРСА з поверхні мікросфери у складі електродугового покриття на основі Св-08

мікронапружень навколо сферичного включення у гартівній структурі сталевій матриці, які виникають через різницю у значеннях температурних коефіцієнтів лінійного розширення.

Перспективи подальших робіт пов'язано з дослідженнями їх фізико-механічних властивостей.

Застосування зольних мікросфер в технологіях нанесення функціональних покриттів матиме суттєвий економічний і соціальний ефект, одночасно пов'язаний зі створенням нових композицій з використанням дешевих матеріальних ресурсів і визначенням шляхів утилізації відходів ТЕС. Одержані покриття можуть бути застосовані у хімічній промисловості, енергетиці, судно- і машинобудуванні.

Результати досліджень виявляють закономірності структуроутворення покриттів з Св-08 і 65Г з додаванням зольних мікросфер алюмосилікатного складу, нанесених на сталеву підкладку з Ст3 електродуговим методом, що спрямовано на вирішення актуальної науково-технічної проблеми розробки нових покриттів, для формування яких

використовуються виробничі відходи ТЕС. Застосування золошлаків у нових технологіях є перспективним практичним напрямом, реалізація якого допоможе у пошуку дефіцитної мінеральної сировини.

Висновки

1. Експериментально доведено можливість додавання до складу електродугових покриттів з Св-08 і 65Г зольних мікросфер алюмосилікатного складу у об'ємній кількості 10...25 %.

2. Визначено закономірності формування структури композиційних покриттів на сталевій підкладці з Ст3: при напыленні мікросфери зазнають обволікання диспергованими краплями розплавленого металу, проте зберігатимуть сферичну форму, мікрористалічну будову, фазовий і хімічний склад; на поверхні поділу між стінкою та сталеву матрицею нових фаз не утворюється.

3. Ефективність застосування зольних мікросфер для формування покриттів визначаються підвищеною на 8...22 % твердістю за Віккерсом, економічним і соціальним значеннями.

Список літератури:

1. Демченко В. О., Сімячко О. І., Свідерський В. А. Дослідження мінералогічного складу, структури і властивості поверхні зольних мікросфер України. *Технологічний аудит і резерви виробництва*. 2017. 6. С. 28-34.
2. Мережко Н. В., Школа В. М. Ринок зольних мікросфер України. *Товарознавчий вісник*. 2019. 12. С. 212-220.
3. Демченко В. О. Формування споживчих властивостей вітчизняних зольних мікросфер. *Вісник Львівського торговельно-економічного університету (ЛТЕУ). Технічні науки*. 2016. 17. С. 38-41.
4. Касяненко В. В., Кузьмичев А. І. Способи металізації кераміки, використані при виробництві силових електронних модулів і електровакуумних приладів. *ЛОГОС. ОНЛАЙН*. 2020. 15. URL: <https://www.ukrlogos.in.ua/10.11232-2663-4139.15.12.htm> (дата звернення 11.04.2022).
5. Красовський В. П., Габ І. І., Стецюк Т. В., Красовська Н. О. Змочування кварцового скла легкоплавкими припійними розплавами. *Адгезія розплавів і пайка матеріалів*. 2017. 50. С. 18-27.
6. Баглюк Г. А., Максимова Г. А., Куровський В. Я. Особливості структуроутворення при спіканні багатокomпонентних залізо-скляних композитів. *Металознавство та обробка металів*. 2016. 4. С. 21-28.
7. An Z., Zhang J. Glass/Ni-P/Co-Fe-P three layer hollow microspheres: Controlled fabrication and magnetic properties. *Materials Letters*. 2012. 85. P. 95-97.
8. Казимиренко, Ю. О., Лебедева Н. Ю. Вплив високотемпературних технологій на структуру порожніх мікросфер. *East European Scientific Journal Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe*. 2018. 5 (33). 1. P. 41-49.
9. Дубовий О. М., Карпаченко А. А., Бобров М. М., Шкурят С. І., Лимар О. О. Формування термічної поліганізаційної субструктури з підвищеними властивостями в електродугових покриттях. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2019. 10 (1335). С. 3-10.
10. Карпаченко А. А., Бобров М. М., Дубовий О. М., Макруха Т. О., Неделько Є. Ю. Формування композиційних металокерамічних металокарбідних електродугових покриттів. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2021. 1 (7). С. 9-17.
11. Саввова О. В., Логвінков С. М., Бабіч О. В., Здорик А. Р. Особливості зміни фазового складу магніт-алюмосилікатних склокристалічних матеріалів при термічному обробленні. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. 3. P. 96-104.

Kazymyrenko Yu.O., Lebedeva N.Yu., Makrukha T.O. APPLICATION OF ASH MICROSPHERES FOR FORMATION OF COMPOSITE COATINGS ON STEEL SURFACE

The article is devoted to solving an important scientific and technical problem of new composite coatings development using ash microspheres - industrial waste from thermal power plants. Microspheres are a valuable

raw material, which is added to cold-curing mixtures to reduce density and thermal conductivity, the ability to dampen vibrations, chemical inertness and more. Analysis of existing technologies has shown the prospects for the electric-arc spraying usage; that will expand the compositions scope of applications usage. The aim of the work is to experimentally prove the possibilities of using ash microspheres in the composition of composite electric-arc coatings on a steel surface and to establish the laws of their structure formation. All-drawn wires of Sv-08 and 65G brands were used for coating; ash microspheres of aluminosilicate composition in the volume of 10... 25% were used as a filler; the thickness of the coating sprayed on a substrate of steel grade St3 is 1... 1.5 mm. The methods of optical and electron microscopy, X-ray structural and micro-X-ray spectral analysis, hardness measurement have been used in the work.

The morphological characteristics and phase composition of selected microspheres have been studied. Ash microspheres of aluminosilicate composition have a microcrystalline structure with the presence of modifications of Al_2O_3 , α - and β -cristobalite, α - and β -quartz. It was found that when the microspheres are sprayed, they are enveloped by dispersed drops of molten metal, but retain their spherical shape, phase and chemical composition; no new phases are formed on the interface between the wall and the steel matrix. The effectiveness of ash microspheres for the formation of coatings is confirmed by the results of hardness measurements. Coatings filled with ash microspheres have increased Vickers hardness by 8... 22%. Usage of ash slag in new technologies is a promising practical area, which implementation will help in the scarce minerals search. The research results can be useful for the chemical industry, energy, shipbuilding and mechanical engineering.

Key words: *microspheres, coatings, electric-arc spraying, industrial waste, thermal power plants.*