

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧЕРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

АЛЕУТДИНОВ АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ

ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ И РЕСТАВРАЦИИ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ЧЁРНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФОКУСИРОВАННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ДУГОВОГО ИСТОЧНИКА

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Д-р. техн. наук. Гынгазов С.А.

ТОМСК-2015 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1.ЭМАЛИ И ГЛАЗУРИ, СОСТАВЫ И НАЗНАЧЕНИЕ	13
1.1 Глазури	15
1.1.1 Влияние компонентов на свойства глазурного покрытия	16
1.2 Эмали.....	18
1.2.1 Защитные технологические покрытия.....	20
1.2.2 Составы для технического эмалирования чугуна и стали.....	21
1.2.3. Примеры применения эмалевых покрытий.....	25
1.2.4 Составы эмалей для алюминия и сплавов.....	28
1.2.5. Составы эмалей для сплавов и нержавеющей стали.....	29
1.3. Направления совершенствования составов оксидных стёкол	31
1.4 Общая характеристика технологического процесса изготовления эмалированных металлических изделий.....	32
1.5. Дефекты эмалевого покрытия, причины их появления	37
1.5.1. Дефекты эмалевого покрытия на стали	38
1.5.2. Устранение дефектов эмалевого покрытия на стали	41
1.5.3. Дефекты эмалевого покрытия на чугуне	44
1.5.4.Практикуемые способы удаления дефектного эмалевого покрытия чугунных изделий	46
1.6. Постановка цели и задач исследований.....	47
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	49
2.1. Стеклоэмали	49
2.2. Последовательность образования эвтектик при плавлении эмалей ...	50
2.3. Оценка энергетических затрат, необходимых для формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке. Выбор источника нагрева .	52

2.3.1. Оплавление стекломалевого покрытия на стали	53
2.3.2. Численное моделирование нагрева слоистой структуры	55
2.3.3. Выбор источника нагрева.....	57
2.4. Светолучевая установка СУМ-2 и экспериментальная полупромышленная импульсная светолучевая установка.....	60
2.4.1. Светолучевая установка СУМ-2.....	62
2.4.2. Экспериментальный стенд па базе установки СУМ –2, для исследования импульсного нагрева стекломалевых покрытий некогерентным светом.....	65
2.4.3. Экспериментальная полупромышленная импульсная светолучевая установка	66
2.4.4. Расчетные значения импульсной плотности мощности светового потока, генерируемого установкой для импульсно-периодического воздействия сфокусированным излучением дугового источника	69
2.5. Методы исследования порошков фритт и эмалированных стальных образцов.....	71
2.6. Методика светолучевого воздействия. Структурно-методологическая схема работы.....	72
2.5. Выводы.....	74
ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛОЭМАЛЯХ ПРИ СВЕТОЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.....	75
3.1. Поглощение световой энергии системой эмаль-металл и спектральные характеристики коэффициента отражения исследуемых эмалей	76
3.2. Поверхностное натяжение исследуемых эмалей при светолучевом оплавлении	78
3.2.1 Примерный расчёт коэффициента поверхностного натяжения эмалей по А.Аппену [15]	78
3.2.2. Расчёт коэффициента поверхностного натяжения эмалей по А. Дитцелю	80

3.2.3. Экспериментальное определение коэффициента поверхностного натяжения эмалей в зависимости от плотности мощности светового потока	81
3.2.4. Расчётные и экспериментальные значения поверхностного натяжения эмалей.....	82
3.3. Влияние плотности мощности воздействия на продолжительность светолучевого эмалирования образцов.....	82
3.3.1. Сравнение ИК спектров покрытий, полученных печным и световым обжигом.....	84
3.3.2. Исследование микроструктуры поверхности эмалированных стальных образцов.....	85
3.3. Устранение дефектов стеклоэмалевого покрытия импульсно-периодическим воздействием сфокусированного светового излучения.....	86
3.3.1. Термонапряжения на периметре локально расплавленного стеклоэмалевого покрытия на стали	88
3.4. Термоударное разрушение эмалевого покрытия чугунных изделий путём импульсно-периодического воздействия мощным сфокусированным светом ксеноновой дуговой лампы ДКсШРБ-10000	89
3.4.1. Термонапряжения на границе покрытие (ТК-17)-чугун при локальном нагреве эмали	90
3.4.2. Оптимизация параметров воздействия при удалении эмалевого покрытия (ТК-17) чугунных изделий.....	91
3.5. Светоиндуцированная аморфизация и кристаллизация титансодержащей эмали ТК - 17.....	93
3.6. Выводы по главе 3.....	97
ГЛАВА 4. СВЕТОЛУЧЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	100
4.1. Технология термоударного удаления дефектного эмалевого покрытия чугунных изделий импульсно-периодическим воздействием сфокусированного излучения ксеноновой дуговой лампы	102

4.2. Технология светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевого покрытия на холодных стальных изделиях (без послеоперационного отжига всего изделия) импульсно-периодическим воздействием сфокусированного светового излучения дугового источника	104
4.3. Технология светолучевого экспресс-эмалирования стальных образцов	106
4.4. Технология светолучевого изготовления и декорирования изделий в технике витражной эмали.....	109
4.5. Выводы.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
Выводы по работе	114
Список литературы	116
Приложение 1	130
Приложение 2	132

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- T – температура, $T_{пл.}$, T_m – плавления, T_g – стеклования
- λ – коэффициент теплопроводности, длина волны
- a – коэффициент температуропроводности
- C_p – удельная теплоемкость
- P – энергия, мощность
- q – плотность мощности
- q_i – падающий поток
- ε – степень черноты, интегральная излучательная способность
- τ – время воздействия потока энергии
- t – время
- k – коэффициент поглощения, численно равный величине, обратной толщине слоя (эмали), при прохождении которого свет ослабляется в e раз.
- X, Y, Z – координаты
- f, ν – частота колебаний
- σ_n – поверхностное натяжение
- $\sigma_{эм}$ – напряжения в эмалевом покрытии
- E – модуль упругости
- μ – коэффициент Пуассона
- α – коэффициент термического линейного расширения
- η – вязкость
- R – коэффициент отражения
- СИДИ – сфокусированное излучение дугового источника
- ИП СИДИ – импульсно-периодическое сфокусированное излучение дугового источника
- РФА – рентгенофазовый анализ
- ТДМ – термодинамическое моделирование
- ТКРЛ – температурный коэффициент линейного расширения

ЗТП – защитные технологические покрытия

ЭФИН – электрофизические источники нагрева

ЛИ – лазерное излучение

ВЧ-высокочастотное

СЭП – стеклоэмалевое покрытие

РИТЦ – Республиканский инженерно-технический центр по восстановлению и упрочнению деталей машин и механизмов СО РАН.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы:

Благодаря экологической безопасности, высокой химической стойкости, механической прочности, термостойкости и экономической эффективности стеклоэмали широко используются как защитные и декоративные покрытия металлических изделий, стальной и чугунной химической аппаратуры а также труб для нефтепроводов и водоводов.

Как на этапе изготовления, так и в процессе эксплуатации эмалированных изделий возможно появление дефектов стеклоэмалевого покрытия. Дефекты покрытия, возникающие в процессе эксплуатации эмалированного оборудования, перекрывают слоями неметаллических химически стойких композиций. Технология восстановления стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта локальным воздействием высокоэнергетического источника, не требующая обжига всего изделия, позволит повысить эффективность технологического процесса эмалирования и рациональной эксплуатации эмалированного оборудования. Это будет достигнуто за счёт уменьшения расхода энергии и трудозатрат при приведении в работоспособное состояние дефектного эмалированного химического, нефтедобывающего оборудования, эмалированных труб большого диаметра. Развитие таких технологий соответствует направлениям энергоэффективности и энергосбережения государственной программы Российской Федерации по приоритетным направлениям модернизации российской экономики.

Разработка методов восстановления стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта локальным высокоэнергетическим воздействием на холодном изделии (без послеоперационного отжига всего изделия), непосредственно на месте эксплуатации или после изготовления эмалированного оборудования, является актуальной задачей

Степень разработанности темы диссертационного исследования:

В публикациях о ремонте дефектов стеклоэмалевого покрытия и диссертации Шингаркиной О.В. представлены различные решения по улучшению харак-

теристик химически стойких органических композиций. Публикаций о восстановлении эмали на месте дефекта нет.

Работа выполнялась в рамках федеральных целевых программ: "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы. Государственный контракт № 02.740.11.0811, по теме «Создание и модифицирование методами импульсных физических воздействий композиционных керамических структур на основе диоксида циркония». Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы. Государственный контракт от №16.513.11.3031, по теме «Создание композиционной нанокерамики с повышенными эксплуатационными свойствами»)

Объекты исследования: кислотощелочестойкие стеклоэмали для стальных изделий и стеклокристаллическая эмаль по чугуноу.

Предмет исследования: процессы формирования стеклоэмалевых покрытий воздействием некогерентного светового потока сфокусированного излучения ксеноновой короткодуговой лампы (в сравнении с традиционным обжигом в камерной печи сопротивления) и воздействие некогерентного полихроматического светового потока на покрытие холодных эмалированных изделий.

Цель работы – разработка методики ремонта дефектов эмалевых покрытий металлических изделий из стали и чугуна сфокусированным излучением дугового источника.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ достигнутых результатов использования технологических источников локального нагрева, обоснование выбора воздействия потоком сфокусированного светового излучения дугового источника.

2. Исследование эффективности использования светолучевого нагрева для локального формирования стеклоэмалевого покрытия на малоуглеродистых сталях (в сравнении со стеклоэмалевыми покрытиями, полученными традиционным нагревом).

3. Разработка установки и экспериментального оборудования для осу-

ществления технологических процессов в технологии эмалирования с использованием лучистого нагрева.

4. Разработка технологических процессов ремонта дефектов стеклоэмалевых покрытий металлических изделий.

Научная новизна:

1. Установлено, что сфокусированное излучение ксеноновой дуговой лампы обеспечивает плавление кислотощелочестойких эмалей и изменение свойств расплава эмали. При плотности мощности светового воздействия 38 Вт/см^2 эти изменения выражены в уменьшении величины коэффициента поверхностного натяжения эмалей в 2,5-2,7 раза в сравнении с традиционным нагревом до 900°C , а при 77 Вт/см^2 соотношение увеличивается до 8-10 раз, что способствует растеканию расплава эмали и получению более высокого качества поверхности покрытия, чем при традиционном нагреве.
2. Установлено, что импульсно-периодическое воздействие сфокусированного излучения ксеноновой дуговой лампы при плотности мощности $450\text{-}550 \text{ Вт/см}^2$ с длительностью импульса 0,1-0,5 секунды и периодом следования 0,5-1 с позволяет восстанавливать дефектное стеклоэмалевое покрытие на стальных изделиях с толщиной металла 4 мм локальным оплавлением эмали на месте дефекта. Снижение плотности мощности воздействия до $200\text{-}250 \text{ Вт/см}^2$ позволяет залечивать микротрещины и релаксировать термонапряжения в эмали, возникающие при локальном оплавлении эмали на месте дефекта стеклоэмалевого покрытия.
3. Установлено, что удаление эмалевого покрытия чугунных изделий происходит при импульсно-периодическом воздействии сфокусированного излучения ксеноновой дуговой лампы при плотности мощности воздействия $150\text{-}200 \text{ Вт/см}^2$, длительностью импульса 0,5-1 с, с периодом следования 2-3 с и площадью воздействия $6\text{-}8 \text{ см}^2$.

Теоретическая значимость работы:

Получены новые научные данные о процессе светолучевого нагрева эмалевого покрытия. Произведён расчёт термонапряжений, возникающих в по-

крытии при охлаждении участка локального расплавления эмали и граничных напряжений эмаль-чугун при нагреве эмалевого покрытия.

Практическая значимость работы:

1. Разработана установка, позволяющая воздействовать на объект исследования сфокусированным светом дугового источника в пульсирующем режиме и на постоянном токе.

2. Разработана методика локального ремонта дефектов стеклоэмалевого покрытия на холодных стальных изделиях.

3. Разработана технология очистки дефектного покрытия эмалированных чугунных изделий (ванн) для последующего эмалирования традиционным способом.

4. Разработана технология изготовления объёмных изделий в технике «витражной эмали» методом вытягивания из расплава с одновременным декорированием эмали.

5. Лабораторное оборудование и методика светолучевого экспресс-эмалирования небольших стальных образцов использованы в процессе обучения на кафедре электроизоляционной и кабельной техники ТПУ.

Методология диссертационного исследования состояла в сравнении свойств покрытий полученных светолучевым оплавлением и традиционным нагревом в печах сопротивления. Использовались **методы** исследования микроструктуры поверхности, РФА, ИК-спектроскопия и методики исследования химстойкости, микротвёрдости, стойкости к теплосменам.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о расплавлении кислотощелочестойких эмалей сфокусированным излучением ксеноновой дуговой лампы и уменьшении при этом величины коэффициента поверхностного натяжения расплава эмалей.

2. Положение о локальном оплавлении эмали на месте дефекта стеклоэмалевого покрытия стального изделия при импульсно-периодическом светолучевом воздействии с плотностью мощности 450-550 Вт/см² и устранении микротрещин и

термонапряжений, возникающих при этом, более мягким воздействием с плотностью мощности 200-250 Вт/см².

3. Положение о создании напряжений, обеспечивающих скалывание эмалевого покрытия чугунных изделий при импульсно-периодическом светолучевом воздействии с плотностью мощности 150-200 Вт/см².

Достоверность полученных результатов обеспечивалась многократным повторением экспериментов с различным сочетанием эмалей и методик их нанесения, использованием традиционных методик оценки качества эмалевых покрытий с применением современного исследовательского оборудования.

Личный вклад автора заключается в активном участии в разработке и усовершенствовании установки, позволяющей осуществлять локальное воздействие мощным сфокусированным излучением ксеноновой короткодуговой лампы на постоянном и импульсном режимах, планировании и проведении экспериментальных исследований, разработке и реализации экспериментальных методик нанесения, реставрации и удаления эмалевого покрытия светолучевым воздействием, в подготовке докладов, статей и заявки на патент. Эксперименты, анализ, расчёты, интерпретация результатов и создание на их основе технологических последовательностей выполнены лично автором.

Апробация работы: Результаты исследований по диссертационной теме докладывались на: Всерос. Конф. “Создание защитных и упрочняющих технологий с использованием концентрированных потоков энергии” (Барнаул, 1996); конф., посвященной 100-летию строительного образования в Сибири (Томск, 1999); на 2-м Междун. . семинаре «Нетрадиционные технологии в строительстве» (Томск, 2001); на Междунар. НТК «Архитектура и строительство» (Томск, 2002), на III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004), на IV Междунар. научн. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004), на 13-й Международной научно-технической конференции «Инженерия поверхности и реновация изделий (м13-2)» Ялта(2013).

ГЛАВА 1. ЭМАЛИ И ГЛАЗУРИ, СОСТАВЫ И НАЗНАЧЕНИЕ

Эмаль или глазурь нельзя рассматривать, как самостоятельный функциональный материал. Свои полезные свойства они могут проявить лишь после нанесения на изделие, являясь специфической и неотъемлемой частью целого.

Эмаль, нанесённая на металл, не только защита от коррозии, а средство кардинального улучшения качества поверхности, обеспечивающее новые материаловедческие, функционально-технические и эстетические свойства системы эмаль-металл.

Эмалированный металл следует рассматривать как композиционный материал, обладающий не только повышенной коррозионной стойкостью, но и целым рядом дополнительных потребительских преимуществ.

Эмалевые покрытия отличаются повышенной стойкостью к растворам кислот (кроме фосфорной, кремнефтористоводородной, плавиковой), щелочей, и солей до $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$, иногда и до $+600\text{ }^{\circ}\text{C}$; отсутствием склонности к старению; зеркальной гладкостью и низким коэффициентом трения, отсутствием адгезии высоковязких веществ; повышенной прочностью на истирание; стойкостью к биокоррозии и гигиеничностью.

Высокие эксплуатационные свойства стеклоэмалевых покрытий обуславливают их широкое применение в химической, нефтедобывающей, нефтегазотранспортной промышленности, машиностроении, строительстве, а также при изготовлении хозяйственно-бытовых и санитарно-технических металлических изделий из чёрных металлов..

Обобщили, систематизировали опыт создания и использования оксидных стёкол и применения их для эмалирования металлов известные отечественные и зарубежные ученые, такие как И.И. Китайгородский, А.А. Аппен, В.В. Варгин, А. Петцольд, Г. Пешман, А. Дитцель, академик А.П. Зубёхин, М.М. Шульц, Д.Ф. Ушаков, С.С. Солнцев, Л.Д. Свирский, Л.Л. Брагина, Н.И. Минько, В.А. Гороховский, Я.И. Белый, и другие.

Эмали и глазури представляют собой стёкла специального назначения, имеющие преимущественно оксидный состав (см. таблицу 1) и, либо предназначенные для наплавления на поверхность металлических, керамических и стеклянных изделий, либо уже нанесённые и оплавленные на поверхности этих изделий с целью улучшения их потребительских характеристик или придания им принципиально невозможных ранее свойств.

По определению стекла, данному комиссией по терминологии АН СССР [2] стеклом должны называться все аморфные тела, полученные путём переохлаждения расплава и обратимо приобретающие свойства твёрдых тел в результате постепенного увеличения вязкости.

Таблица 1.1 - Химический состав стёкол (мас. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F ₂ O ₃	SrO	BaO	P ₂ O ₅
Листовое стекло [2].											
71,7-72,8	1,5-2,0	-	6,7-8,6	3,5-4,1	13,4-14,6	0,1-1,3	0,3-0,5	0,1-0,11			
Химико – лабораторное стекло[2].											
68,6	3,8	2,5	8,4	8,0	9,7	6,15	-	0,05			
Глазурь для строительной керамики [6].											
55,30-60,01	11,34-11,82	4,87-5,40	3,02-4,91	-	4,03-5,47	-	-	-	3,00-4,12	4,87-5,40	
Безгрунтовая эмаль по стали [8].											
32,0-38,0	3,0-5,0	19,0-22,0	1,5-2,5	-	18,0-22,0	1,5-3,0	-	-	-	-	1,0-4,5

Известно более краткое определение американского общества по испытаниям и материалам ASTM: «стекло – неорганический продукт плавления, охлаждённый до твёрдого состояния без кристаллизации.»

Наиболее востребованы (до 95 % всего объёма производства промышленных стёкол) силикатные стёкла [3]. Практически все листовое стекло производится флоат–способом – выливание стеклянной массы на поверхность расплавленного олова, этим обеспечивается высокое качество поверхности с обеих сторон плоского листа стекла. Ежегодно в мире потребляется порядка 45 миллионов тонн флоат-стекла, причём, половина спроса приходится на Азию, 27% – на Европу и 17% – на Северную Америку [4].

Таблица 1.1 демонстрирует, насколько близки по составу используемых оксидов глазури, эмали и промышленные стёкла. Отличие состоит в процентном соотношении оксидов – прежде всего SiO_2 . При этом содержание стеклообразующих оксидов (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5) находится в пределах 53 – 72 мас.% и уменьшается от листового стекла до эмали.

1.1 Глазури

Глазурь – стекловидное покрытие керамического изделия, полученное оплавлением силикатного стекла специального состава и существенно улучшающее его потребительские свойства.

В отличие от практически гомогенных промышленных силикатных стёкол, глазурь неизбежно приобретает в процессе обжига изменения в химическом составе и строении, особенно в области непосредственного контакта с керамикой. Это могут быть как газовые включения, так и образовавшиеся соединения компонентов глазури и керамики. [5]. Но в основном глазурь всё-таки представляет собой стекло и обладает всеми присущими ему свойствами.

Параметры конкретно используемой глазури должны соответствовать свойствам глазуруемого изделия. Прежде всего, это ТКРЛ и температура плавления. Если ТКРЛ глазури меньше, чем ТКРЛ керамической основы более чем на 10%, то фрагменты глазури будут отслаиваться. При обратном соотношении – неизбежно появление трещин покрытия «в виде цека» [6]. И наоборот, – глазурь, «хорошо подобранная к керамике» значительно улучшает механическую прочность изделия [6].

Разнообразие керамических изделий обуславливает потребность в соответствующем многообразии используемых глазурей. Классификация последних осуществляется по различным признакам:

- легкоплавкие и тугоплавкие;
- «сырые» (т. е. не подвергавшиеся предварительному переплаву) и фриттованные;
- по виду изделий – фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные;

по составу – полевошпатовые, борные, борно – щелочные, борно – свинцовые;

по внешнему виду – блестящие, матовые, кристаллические; по светопропусканию – прозрачные и глухие [7].

1.1.1 Влияние компонентов на свойства глазурного покрытия

Каждый компонент глазури даёт свой вклад в результирующие физико-химические свойства покрытия, но не строго пропорционально процентному содержанию: обычно это влияние снижается с увеличением числа компонентов, температуры и длительности обжига [6].

Оксид кремния (кварц) – SiO_2 – основной стеклообразующий оксид, с повышением его содержания увеличивается температура плавления, вязкость расплава, механическая прочность, блеск и кислотостойкость глазурного покрытия. Снижает ТКРЛ. Вводится в виде кварцевого песка, пегматита, в составе глин и каолинов.

Оксид бора – B_2O_3 является стеклообразующим оксидом, существенно уменьшает температуру плавления, ТКРЛ, увеличивает блеск, способствует «хорошему разливу» [6]. Вводится в виде буры, борной кислоты, бората кальция.

Оксид алюминия – Al_2O_3 амфотерный оксид увеличивает химстойкость, затрудняет разлив фриттованной глазури. Вводится с глиной, каолином, полевым шпатом, глинозёмом.

Оксид лития Li_2O – оксид модификатор, снижает вязкость, увеличивает ТКРЛ, блеск. Вводится в шихту с карбонатом лития и spodуменом.

Оксид натрия Na_2O - оксид модификатор, повышает блеск и ТКРЛ, снижает твёрдость, интервал плавкости и вязкость. Вводится в виде соды, Буры и натриевого полевого шпата.

Оксид калия K_2O - оксид модификатор, увеличивает ТКРЛ, интервал плавкости, блеск, предпочтительнее оксида натрия [6]. Вводится с ортоклазом и поташом.

Оксид кальция CaO - оксид модификатор в присутствии щелочных оксидов. Снижает вязкость, повышает твёрдость и прочность. Вводится в виде мела, мрамора и опоки.

Оксид бария BaO – снижает температуру плавления, ТКРЛ. Улучшает блеск и механические свойства, замена PbO в легкоплавких глазурах. Вводится в виде карбоната бария.

Оксид стронция SrO – снижает температуру плавления, ТКРЛ. Улучшает блеск и механические свойства, замена PbO . Улучшает твёрдость, химстойкость, блеск. Вводится с карбонатом стронция.

Таблица 1.2 - Химический состав глазурей (масс %)

оксид	1[8]	2[9]	3[10]	[11]4	5[12]	6[13]
SiO_2	40,0-56,0	58,0-60,0	47,0-50,0	30,0-40,0	48,0-52,0	55,0-60
Al_2O_3	4,0-12,0	4,0-6,0	10,0-15,0	-	7,0-9,0	1,0-2,0
B_2O_3	7,0-9,0	7,0-9,0	20,0-25,0	25,0-30,0	6,0-8,0	-
As_2O_3	-	0,5-1,0	0,1-0,5	-	-	0,1-0,2
Fe_2O_3	0,1-0,5	-	-	2,0-4,0	-	-
CaO	4,0-15,9	-	2,0-4,0	14,0-16,0	6,0-20,0	14,0-16
MgO	2,3-10	-	5,0-10,0	1,0-3,0	2,0-4,0	1,0-2,0
BaO	2,0-12	-	-	-	-	-
CrO	19,0-21,0	-	-	-	-	-
ZnO	2,0-10,0	19,0-21,0	0,8-16,0	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	0,8-1,8
MnO	-	-	-	4,0-6,0	-	-
PbO	-	-	-	5,0-15,0	5,0-8,0	10,0-12
NiO	-	-	-	-	2,0-4,0	-
Na_2O	4,1-10	1,0-2,0	1,0-2,0	4,0-8,0	-	1,0-2,0
K_2O	1,0-2,9	5,0-6,0	-	5,0-7,0	5,0-7,0	-
Li_2O	0-10	-	-	-	-	-
ZrO_2	4,0-15,0	-	2,0-4,0	-	-	-
TiO_2	0-4,0	-	-	-	-	-
SnO_2	-	-	-	-	-	1,0-2,0

Примечание:

1. Глазурь для керамической плитки повышенной белизны [8].
2. Глазурь для майолики повышенной термостойкости [9].
3. Глазурь для покрытия изделий из фарфора и фаянса повышенной термостойкости [10].
4. Глазурь нефритованная с пониженной температурой обжига [11].
5. Глазурь для облицовочной плитки [12].

6. Глазурь для облицовочной плитки повышенной морозостойкости [13].

Оксид свинца PbO – расширяет интервал плавления, особо усиливает блеск, растекание, снижает ТКРЛ и твёрдость глазури. Вводится в виде сурика, свинцовых белил и свинцового глета.

Оксид магния MgO – повышает блеск, твёрдость и прочность. Вводится в виде опоки, талька и магнезита.

Оксид цинка ZnO – плавно снижает ТКРЛ, способствует глушению (кристаллизации и ликвации). Вводится в виде цинковых белил.

Оксид циркония ZrO_2 – глушитель, увеличивает твёрдость и химическую стойкость. Вводится в чистом виде или в виде циркона.

Оксид олова SnO_2 – глушитель, увеличивает химическую стойкость, особенно щелочестойкость [6].

Вышеприведённые максимально упрощённые сведения могут быть использованы для корректировки составов. Для полноценной разработки композиций существуют соответствующие методики [5].

1.2 Эмали

Как уже отмечалось выше, невозможно провести чёткую границу между понятиями «глазурь» и «эмаль» [14].

В словаре Брокгауза и Ефрона Дмитрий Иванович Менделеев даёт вполне современно звучащее определение эмали и глазури [15], как стеклянного сплава, наносимого в виде порошка на поверхность изделий из глины и металлов, оплаваемого на самих изделиях и служащего для придания поверхности изделий неизменности (эмаль) или непроницаемости для жидкостей (глазурь), а также и для украшения. В настоящее время применение эмали «для украшений» - сравнительно небольшой по значимости и количеству публикаций раздел эмалирования. Однако, ряд авторов не обходят его вниманием [16-21]. В таблице 3 приведены составы эмалей для благородных металлов.

По мнению Ходского [22] наиболее удачное определение эмали дал А. Дитцель: «Эмалью является возникающая из расплава или фритты масса неорганического, главным образом оксидного состава, затвердевающая преимущественно в

стеклообразном состоянии, которая в один, или в несколько слоёв, частично с добавками должна быть наплавлена, или уже наплавлена на заготовку из металла или стекла».

Таблица 1.3 - Химический состав эмалей для благородных металлов (масс. %)

SiO ₂	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	MgO	BaO	ZnO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	GeO ₂	Ag	SnO ₂
Эмаль для сплавов на основе серебра [16].											
38,4-40,2	1,36-3,40	2,52-3,61		1,82-2,07	3,46-3,93	38,2-38,67		11,3-12,92			0,91-1,03
Эмаль с эффектом опалесценции для благородных металлов [17].											
34,9-35,85	4,0-6,0		2,0-3,0	1,0-1,5		44,0-46,0	0,5-1,0	9,0-10,0	0,05-0,1	0,1-1,0	

Эмалирование металла – соединение в единое целое столь разнородных материалов – технологически несравнимо более сложная задача, чем создание окрашенных слоёв стеклянного покрытия на стеклянном же изделии. «Эмалевые слои на стекле в конечном состоянии являются видом второго слоя аналогичного материала» [23], но так уж сложилось, что такого рода композиции тоже называют эмалями и, поскольку потребность в поверхностном окрашивании стеклоизделий существует [24,28,29], разрабатываются новые составы «эмалей по стеклу» (таблица 1.4) и новые пигменты [30].

Таблица 1.4 - Химический состав эмалей для стекла (масс. %)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ SiF ₆	MgO	ZnO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	ZrO ₂	SnO ₂
Фритта эмали для стеклянной облицовочной плитки [25]										
20,0-30,0	48,9-54,9			21,0-25,0						0,1-0,2
Экологически чистая эмаль для стеклянной плитки [26]										
10,0-15,0	73,0-80,0		5,0-7,0						2,0-3,0	2,0-3,0
Эмаль для декорирования и маркировки стеклоизделий [27]										
25,0-30,0	36,0-42,0	2,0-4,0	8,0-12,0	2,0-4,0	1,0-2,0	8,0-12,0	2,0-4,0	2,0-4,0		

1.2.1 Защитные технологические покрытия

Помимо традиционного применения силикатных оксидных композиций для эмалирования металлов и сплавов с целью улучшения внешнего вида и возможно большего продления срока службы изделий последние 30 – 40 лет ширится использование силикатных композиций для временной защиты от газовой коррозии металлических изделий и заготовок в технологических процессах, сопровождающихся высокотемпературным нагревом. Это позволяет сократить потери стали, титана и других металлов от газовой коррозии при нагреве перед их прокаткой, прессованием, закалкой, штамповкой и т. д. путём применения «защитных технологических покрытий» [31], большая часть которых представляют собой тугоплавкие эмали [32 - 34].

Потери металла в указанных операциях в металлургическом производстве достигают 4% [35], при ковке – 7%, при штамповке – 3%.

В случае применения защитных технологических покрытий, как альтернативы применения вакуума и регулируемой газовой атмосферы, возрастает коэффициент использования металла, снижается металлоёмкость изделий и трудоёмкость их изготовления [36]. Детали после высокотемпературной штамповки практически не требуют дополнительной механической обработки [37]. Особенно эффективно применение защитных технологических покрытий при операциях на сплавах титана и бериллия [38-39].

Большинство защитных технологических покрытий (ЗТП) самоудаляются в процессе послеоперационного остывания металлического изделия.

Покрывание отстаёт либо в виде мелких чешуек (если ТКРЛ покрытия меньше соответствующего ТКРЛ стали), либо в виде сплошного «одеяла», если термическое расширение покрытия оказывается больше, чем у подложки [40-41], но некоторые составы ЗТП сохраняются на поверхности – т. е. являются традиционными эмалями [38].

По объёму производство стальных изделий является, несомненно, самым значительным - поэтому защите от высокотемпературной газовой коррозии низколегированных сталей уделяется особое внимание [43-44].

Таким образом, ювелирное эмалирование, декорирование стеклоизделий и, особенно, защитные технологические покрытия – существенные и важные разделы технологии силикатов, но основными объектами эмалирования являются чугуны, сталь, алюминий и сплавы.

1.2.2 Составы для технического эмалирования чугуна и стали

Эмали принято подразделять по материалу основы и по основной функции [23] – грунтовые, покровные и безгрунтовые.

Грунтовая эмаль наносится непосредственно на материал основы и, в свою очередь, служит основой для одного или нескольких слоёв покровной эмали.

Свойства изделия (химстойкость, температуроустойчивость, внешний вид и т. д.) определяются покровной эмалью. Грунтовая эмаль обеспечивает адгезию покрытия, согласование ТКРЛ металла основы и покрытия (причём термические напряжения на покрытии допускаются только на сжатие) и служит защитой покровной эмали от продуктов реакций, происходящих на поверхности металла при обжиге [23].

Грунтовая эмаль должна иметь большее поверхностное натяжение, чем покровная, оптимальную вязкость в интервале 10^2 - 10^3 Па·с при технически приемлемых температурах отжига [23], причём допустимый интервал температур обжига должен быть достаточно большим для возможности использования разных покровных эмалей. Помимо этого грунтовая эмаль должна выдерживать многократный отжиг.

Покровная эмаль, как уже отмечалось раньше, определяет функциональные свойства изделия. ТКРЛ покровной эмали определяется свойствами металлической основы и должен быть на $(3-4) \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ меньше, чем ТКРЛ грунтовой эмали. Так же должны быть ниже поверхностное натяжение, вязкость и температура размягчения (на 20 градусов) [23]. Следует отметить, что хотя покровные эмали – это обычно именно стеклоэмали, но могут быть и в различной степени закристаллизованными в результате последующей управляемой кристаллизации (стеклокристаллические эмали) [23].

Безгрунтовые эмали объединяют в себе функции грунтовой и покровной эмалей. Экономически они предпочтительней традиционных, тем более, что тонкое стеклоэмалевое покрытие более эластично. Безгрунтовые эмали широко применяют при производстве электроплит, стеновых панелей (интерьерных и для наружной отделки) и т. д., но там, где требуется повышенная надёжность (химическое и пищевое производство, нефтяное и энергетическое оборудование) преобладает многослойное эмалирование.

Таблица 1.5 -Химические составы эмалей для чугуна и стали, представленные в современных патентах Российской Федерации (масс. %)

Оксид	1 [46]	2 [47]	3 [48]	4 [49]	5 [50]
SiO ₂	45-50	50,0-60,0	37-46	40,0-45,0	50,0-60,0
Al ₂ O ₃		5,0-9,0	10-15	1,2-1,6	
B ₂ O ₃	8-10		10-15	3,0-4,0	
Fe ₂ O ₃	1,5-2,5			0,2-0,4	3,0-5,0
CaO	12-16		1-2	8,0-10,0	
MgO	1,5-3,0			1,5-3,0	
ZnO		3,0-5,0	1,8-2,8		14,0-20,0
Na ₂ O	10-12		1-2	18,0-22,0	5,0-7,0
K ₂ O		3,0-5,0		1,0-2,0	
Li ₂ O			1-2		
ZrO ₂		14,0-18,0	5-10		
TiO ₂		3,0-5,0	15-20	10,0-15,0	
NiO	6,5-7,3				
MnO ₂	2-3				
CaF ₂	2-3	3,0-4,0			13,0-15,0
CuO	2-3				3,0-5,0
SnO ₂		5,0-8,0			
Na ₂ SiF ₆			1-2	5,5-8,0	
MoO ₃			0,1-0,2		
Cr ₂ O ₃				0,2-0,4	

Примечание:

1 - Эмаль для чугуна и стали повышенной прочности на удар [46].

2 - Эмаль для чугуна и стали повышенной термостойкости [47].

3 - Эмаль для чугуна и стали повышенной химической стойкости [48].

4 - Эмаль для чугуна и стали сокращенной продолжительности варки и повышенной прочности на удар [49].

5 - Эмаль для чугуна и стали повышенной абразивной стойкости, прочности на удар [50].

Несмотря на большие технологические достижения последнего времени во многих аспектах технологии [44, 45] эмалирование чугуна остаётся сложной задачей.

Хотя и Аппен и Петцольд указывают на возможность безгрунтового эмалирования чугуна, чугунные ванны, сантехника и, особенно, чугунное химоборудование эмалируются с предварительным нанесением плавленных, или спеченных грунтов и одним, или несколькими слоями покровной эмали. Особенностью грунтов по чугуну является то, что при обжиге они не растекаются, а лишь спекаются. Образующийся после обжига пористый слой эмали способен растягиваться и сжиматься в большей степени, чем стекло. Это обусловлено повышенным газовыделением при нагреве чугуна и многочисленными фазовыми переходами в материале при нагреве и остывании [23].

В связи с тем, что поверхность чугунных отливок повышено шероховатая считается необязательным наличие оксидов сцепления в составе грунтов по чугуну - прочность чисто механического сцепления обеспечивает достаточную адгезию.

Эмалевое покрытие по чугуну отличается повышенной толщиной, например, толщина слоя покрытия на дне чугунных ванн составляет 5-6 мм (на стальных изделиях толщина покрытия обычно имеет размер менее миллиметра). Видимо и из-за этого не в последнюю очередь наблюдается постепенное вытеснение чугунных эмалированных изделий стальными. Современные составы покровных эмалей для чугуна в подавляющем большинстве универсальны - нет составов, предназначенных исключительно для чугуна. Во всех патентах отмечается возможность применения, как для чугуна, так и для стали (таблицы 1.5 и 1.6):

Таблица 1.6 - Химические составы эмалей для чугуна и стали, представленные в современных патентах Российской Федерации (масс. %)

Оксид	6 [54]	7 [55]	8 [56]	9 [57]	10 [58]
SiO ₂	38,0-42,0	50-55	35,0-40,0	54,0-56,0	15,0-35,0
Al ₂ O ₃	1,0-2,0	2,5-4	1,0-2,0	8,0-10,0	7,5-21,0
B ₂ O ₃	23,0-28,0	10-13,5	13,0-16,0	10,0-12,0	
Fe ₂ O ₃	1,0-2,0				
CaO	6,0-10,0	10-14			
MgO	2,0-6,0	2-3	15,0-18,0	4,0-6,0	0,5-1,3
BaO		1-2			
ZnO			3,0-5,0	3,0-5,0	
Na ₂ O		4-5	3,0-5,0	0,9-1,9	11,0-18,0
K ₂ O	6,0-10,0	3-4			1,5-7,0
ZrO ₂				3,0-4,0	
TiO ₂		4-5	5,5-7,5	10,0-12,0	4,0-18,0
NiO	1,0-2,0				
MnO ₂			1,5-3,0		
CuO		2-3			
Cr ₂ O ₃	0,5-1,5		1,5-3,0		
CoO	0,5-1,5				
SrO	6,0-10,0				
PbO		1-2			
P ₂ O ₅	4,0-6,0				1,0-10,0
CuO			4,0-6,0.		
La ₂ O ₃				0,05-0,1	
Ag ₂ O					0,01-0,1
F					1,2-6,5

Примечание:

6 - эмаль для чугуна и стали повышенной растекаемости и блеска;

7 - эмаль для чугуна и стали повышенной прочности на удар;

8 - эмаль для чугуна и стали с повышенной прочностью сцепления;

9 - эмаль для покрытия стали, чугуна повышенной кислотостойкости

Варьируя состав покрытия, разработчики стремятся создать покрытие абсолютно неуязвимое для внешнего воздействия, а, значит, и абсолютно нерастворимое. Но есть исключения – составы эмалей, оказывающих обеззараживающее влияние на всё, что с ними контактирует. Этого эффекта добиваются введением в состав эмали соединений серебра [52] или (более дешёвый вариант) введением в состав покрытия оксидов переменной валентности (ZnO , CuO , MnO_2 , CoO) [53]. Примером является состав 10 (таблицы 1.6) – эмаль для покрытия чугунных и стальных санитарно-технических изделий с эффектом дезинфекции.

Как уже отмечалось ранее, несмотря на надёжность и долговечность чугунного эмалированного оборудования, стальные эмалированные изделия больше соответствуют современности и дело не только в резком снижении материалоемкости – сталь, как материал основы, по своей структуре и свойствам значительно более стабильна, чем чугун [59], что упрощает задачу получения качественного стеклоэмалевого покрытия.

1.2.3. Примеры применения эмалевых покрытий

Сталь – основной материал нашей механистической цивилизации и защита от коррозии стальных (металлических) изделий – постоянная и жизненно важная задача практически в любой области человеческой деятельности, особенно в промышленном производстве.

Эмалирование металлов вообще и, особенно, стали – самое эффективное и, как правило, безальтернативное средство обеспечения длительной работоспособности оборудования в химической, фармацевтической, пищевой, нефтегазовой и других отраслях.

Достаточно широк ассортимент стальных эмалированных изделий для использования в быту: посуда [60], электроплиты, ванны, раковины и даже эмалированные дымоходы.

Очень важная позиция – водонагревательные устройства [61]. Эмалированные ёмкости для бойлеров дешевле и надёжнее, чем баки из нержавеющей стали. Они производятся в больших количествах, поэтому качество эмалевого покрытия

строго регламентировано в частности, европейскими нормами DIN 4753/3 [62] и постоянно ведутся работы по его совершенствованию [63].

Проблема не только в защите от коррозии металла и долговечности изделия - при длительном контакте с водой на поверхности защитных покрытий бытовой техники, санитарно-технической аппаратуры и, прежде всего, внутри баков различных водонагревателей в результате жизнедеятельности некоторых типов патогенных микроорганизмов образуется плёнка, слабо поддающаяся обычным дезинфицирующим веществам [64]. Чаще всего для обеспечения антибактериального эффекта в состав покрытия вводят соединения серебра [52, 65]. Более доступный вариант – введение в состав покрытия оксидов переменной валентности (ZnO , CuO , MnO_2 , CoO) [53].

Довольно широко антибактериальный эффект применяется в архитектурно – строительно – интерьерном применении эмалированных стальных панелей. В том числе и для торговых, производственно – пищевых, фармацевтических и санитарно – технических помещений [66].

Особо важный пример – стальные трубы с эмалевым покрытием. Проблема надёжности трубопроводов имеет просто чрезвычайный характер. В России только в системах водоснабжения, тепловых и канализационных, внешних и внутри-домовых эксплуатируется около 17 млн. километров стальных труб, которые подвержены интенсивной коррозии [67]. Большие проблемы возникают при обеспечении надёжности и соблюдении сроков эксплуатации трубопроводов для нефтегазовой, химической, энергетической и других отраслях [68-69].

Применение эмалированных труб для создания нефтепроводов позволит в существенной мере избежать появления экологических проблем, возникающих при коррозионных повреждениях нефтепроводов [70]. Эмалевое покрытие стальных труб допускает эксплуатацию при температурах от -35 до $+400$ градусов Цельсия. Гладкая поверхность эмалевого покрытия уменьшает отложения продуктов коррозии и парафиновых фракций на стенках трубы, за счёт этого увеличивается пропускная способность трубопроводов

Обеспечивается защита от коррозии блуждающими токами, уменьшается абразивный износ.

Таблица 1.7 - Химические составы эмалей для стальной посуды, изделий и стальных труб представленные в современных патентах Российской Федерации (масс. %)

Оксид	1 [71]	2 [72]	3 [73]	4 [73]	5 [74]
SiO ₂	18,0-20,0	50-55	37-47	37-51	38-41
Al ₂ O ₃			5-8	5-10	4,4-5,0
B ₂ O ₃	30,0-35,0	18,5-21	14-21	17-22	21,0-21,9
As ₂ O ₃		0,1-0,2			
Fe ₂ O ₃			1,5-3,0	2-4	1,79-2,28
CaO	14,0-16,0		1-3	1-5	1,0-6,8
MgO		14-15	0,15-2,0		0,45-0,73
ZnO		1,0-2,0			
Na ₂ O	2,0-4,0		17-22		21,7-22,5
K ₂ O	18,0-22,0	2,5-4,5	0,5-3,0		0,62-0,68
Li ₂ O			0,8-2,0	1-2	
ZrO ₂	1,0-2,0				
TiO ₂	3,8-4,8				
NiO					1,51-1,53
MnO ₂			1,0-2,5	1-3	1,70-1,73
CuO		1,4-2,8			
Cr ₂ O ₃				1-3	
PbO	4,0-5,0				
Sb ₂ O ₃	0,1-0,2				
CoO	6-7		0,6-0,9	1,1-1,6	0,61-0,62
F			0,5-3,0	1-4	
V ₂ O ₅				1-4	

Примечание:

1 - эмаль для нанесения на изделия декоративно-художественного назначения, посуды;

2 - эмаль для изделий из стали, чугуна и др с пониженной склонностью к дефекту "рыбья чешуя".

3, 4 - эмали для стальных изделий бытового и технического назначения, в том числе для эмалирования труб различного назначения из малоуглеродистой и высокоуглеродистой стали.

5 - фритта грунтовой эмали для стальных труб на основе диатомитового сырья.

Свойства стекломалевого покрытия увеличивают срок эксплуатации труб до 40-50 лет. При этом трубы со стекломалевым покрытием сравнительно недороги – в 5-10 раз дешевле трубы из нержавеющей стали, и только на 25-40% дороже труб без покрытия [70].

Приятно отметить, что в России разработана и внедрена в производство принципиально новая технология индукционного эмалирования труб.

Индукционное эмалирование труб было предложено в 1949 году инженером Е.Н. Подклетновым.

Эмалирование труб на современных станках-автоматах происходит со скоростью 1 – 2 м/мин., что примерно в 3 раза снижает затраты времени по отношению к эмалированию в печах. Для индукционного обжига разрабатываются специальные составы грунтовых, покровных и безгрунтовых эмалей.

Таким образом, эмалирование стальных изделий позволяет решать множество технических и житейских проблем, играет очень существенную роль в общемировом производстве и потреблении.

1.2.4 Составы эмалей для алюминия и сплавов

Так как алюминий отличается легкоплавкостью и большим коэффициентом термического расширения, соответственно и эмали для алюминия значительно отличаются по составу от тех, которые применяются для черных металлов. Прежде всего, увеличенным содержанием оксидов щелочных металлов, свинца и титана за счет уменьшения доли кремнезема [75]. Температура плавления эмалей для алюминия - 550 °С.

Эмалевое покрытие существенно увеличивает жёсткость алюминиевых изделий.

В таблице 1.8 представлены некоторые составы эмалей по алюминию.

При эмалировании алюминия особое внимание уделяется предварительной подготовке поверхности и возможно более равномерному нанесению оплавляемой композиции, так как сравнительно невысокая температура отжига не способствует самовыравниванию поверхности эмали. Следует отметить возрастающий объём использования для эмалирования алюминированной (сталь с нанесённым на поверхность слоем алюминия) стали.

Таблица 1.8 - Химические составы эмалей для алюминия, представленные в современных патентах Российской Федерации (масс. %)

Оксид	1 [76]	2 [77]	3 [78]	4 [79]
SiO ₂	8-16	25,0-30,0	38,0-40,5	
Al ₂ O ₃	0,1-4	15,0-20,0	5,0-6,5	24,17-24
B ₂ O ₃	8-17	8,0-12,0	10,0-11,8	10,94-11,20
CaO		1,0-2,0		
ZnO	0,5-8	3,0-4,0		
Na ₂ O			25,0-27,0	21,34-23,21
K ₂ O		2,0-3,0		3,41-3,50
TiO ₂		10,0-12,0	9,0-11,0	6,34-6,50
MoO ₃			2,8-3,2	
PbO	65-75	24,0-28,0		
CdO	0,5-7		3,5-4,5	
Sb ₂ O ₃	0,1-2	1,0-2,0		
Cr ₃ C ₂			1,7-2,2	
P ₂ O ₅				31,93-32,7

Примечание:

- 1 - эмаль для изоляции алюминиевой проводниковой разводки;
- 2 - эмаль для алюминия повышенной химической стойкости.
- 3 - эмаль для алюминия повышенной химстойкости и термоустойчивости.
- 4 - легкоплавкая эмаль по алюминию для эмалирования архитектурно-строительных изделий и бытовой посуды.

1.2.5. Составы эмалей для сплавов и нержавеющей стали

Основной объём эмалированной продукции составляют стальные изделия, литейный чугун и алюминий. В сравнительно небольших масштабах эмалированию с целью защиты от коррозии подвергают и другие металлы и сплавы [23].

Эмалирование увеличивает срок службы изделий, или позволяет использовать более дешевые материалы основы.

Таблица 1.9 - Составы эмалей для сплавов и нержавеющей стали (масс. %)

Оксид	1 [80]	2 [81]	3 [82]	4 [83]	5 [84]
SiO ₂	28,0-32,0	48,0-54,5	29,5 - 38,7	20,0-25,0	25-35
B ₂ O ₃	25,0-28,0		9,0 - 13,0	5,0-5,5	3-18
CaO	10,0-15,0	10,0-15,0	1,5 - 7,0	4,5-12,0	4-7
BaO			15,0 - 22,0	12-30	12-30
CrO			4,0 - 10,0		
CuO	3,0-5,0	3,0-5,0			0,2-1
ZnO	1,5-3,0	1,5-3,0			
CoO	6,0-8,0	6,0-8,0			0,5-1
SrO				1,0-2,0	3-8
Na ₂ O			2,0 - 9,0	1,0-1,5	1-4
K ₂ O	8,0-12,0	8,0-12,0	9,0 - 15,0	3,0-4,0	3-5
Li ₂ O			0,5 - 1,5		
ZrO ₂	1,5-2,0	1,5-2,0			
NiO			0,1 - 1,0	0,1-1,0	0,5-1
MnO ₂	2,0-3,0		0,1 - 1,0	0,1-0,5	
SnO ₂	1,5-3,0	1,5-3,0			
P ₂ O ₅	2,0-3,0				
La ₂ O ₃	24,0-28,0				
PbO	8,0-10,0	8,0-10,0			
CdO			2,0 - 8,0	2,0-3,0	4-7

Примечание:

1 - эмаль для сплавов на основе молибдена, хрома, ниобия, ванадия и других металлов;

2 - эмаль для сплавов на основе меди, никеля и других металлов; повышенного срока службы эмалированных изделий;

3 – электроизоляционная эмаль для деталей из нержавеющей стали;

4 – электроизоляционная эмаль для деталей из нержавеющей стали (для изоляционного покрытия подложек различных типов);

5 - электроизоляционная эмаль для деталей из нержавеющей стали, в частности, электродов генераторов озона.

Отдельно следует отметить использование эмалевого покрытия, как термически нагружаемой электрической изоляции [23].

В таблице 1.9 представлены составы эмалей из российских патентов последних лет для некоторых сплавов и составы электроизоляционных эмалей для нержавеющей стали.

1.3. Направления совершенствования составов оксидных стёкол

В таблицах 1.2 – 1.9 приведены составы глазурей и эмалей, представленные в патентах Российской Федерации последних лет.

Заметна общая тенденция к усложнению химических составов оксидных композиций (12 и более компонентов, по сравнению с 5 – 7 в составах, приводимых в пример Блюеном [5] и Петцольдом [23]).

Помимо повышения качества покрытий, авторами постоянно ведутся работы по снижению стоимости производства. Расходы на материалы снижаются введением в состав шихты многокомпонентных техногенных отходов металлургических производств [85, 86] и природного минерального сырья [74, 87, 88].

Расходы энергии снижаются применением легкоплавких нефритованных глазурей [11, 88] и понижением как температуры варки фритты, так и температуры обжига эмали [89]. Для снижения температуры синтеза эмалей и снижения температуры обжига используют как оптимизацию соотношений компонентов состава [89], так и введение в состав шихты компонентов в составе специальных сырьевых концентратов, получаемых из отходов металлургических процессов [90], а также аморфный и нанодисперсный кремнезём [91].

Особое внимание уделяется производству и проблемам монтажа труб с эмалевым покрытием [67 - 69, 90, 92 - 94], причём ведутся работы по эмалированию труб из высокоуглеродистой стали [73, 95] с применением в составе используемых для этого оксидных композиций пентаоксида ванадия.

Интенсивно ведутся разработки и внедрение в производство новых видов защитно-декоративных силикатных покрытий с антибактериальным, противогрибковым и антипатогенным воздействием [58, 63, 65, 66, 96-101].

В связи с постоянно растущими требованиями к экологической чистоте как продукции, так и технологических процессов эмалирования [102] из составов эмалевых покрытий либо исключаются полностью [26], либо минимизируются по содержанию токсичные компоненты. Такие, как оксид свинца [28], кадмия, никеля. Отдельно следует отметить работы по разработке безборных и безфтористых грунтовых и покровных эмалей [103, 104]. Благодаря исключению из состава эмалей летучих и экологически нежелательных компонентов неизбежно существенное снижение загрязнения производственных помещений и окружающей среды [102].

Отмеченные успехи в повышении экологической чистоты как продукции, так и технологических процессов эмалирования, к сожалению, не присутствуют в области художественного эмалирования благородных металлов – авторы самых последних публикаций в этой области анонсируют составы, содержащие порядка сорока процентов оксида свинца [16, 17 – 21, 107].

В целом, диапазон технических задач, решаемых с применением силикатно-оксидных композиций (оксидных стёкол), впечатляюще широк и, без сомнения, составляет существенную и возрастающую часть обще-технологического процесса, поддерживающего повседневность нашей цивилизации.

1.4 Общая характеристика технологического процесса изготовления эмалированных металлических изделий

В упрощённом виде процесс эмалирования металлических изделий состоит из нанесения эмали на подготовленную поверхность металлической заготовки и последующего оплавления (Рис. 1.4.1). Эмалирование металла – соединение в единое целое столь разнородных материалов (металла и стекла) – необычайно сложная технологическая задача и реальный технологический процесс для каждого конкретного серийно изготавливаемого эмалированного изделия жёстко регламентирован. Так как только строгое исполнение технологических предписаний на

всех этапах производства может обеспечить получение качественного бездефектного эмалированного изделия.

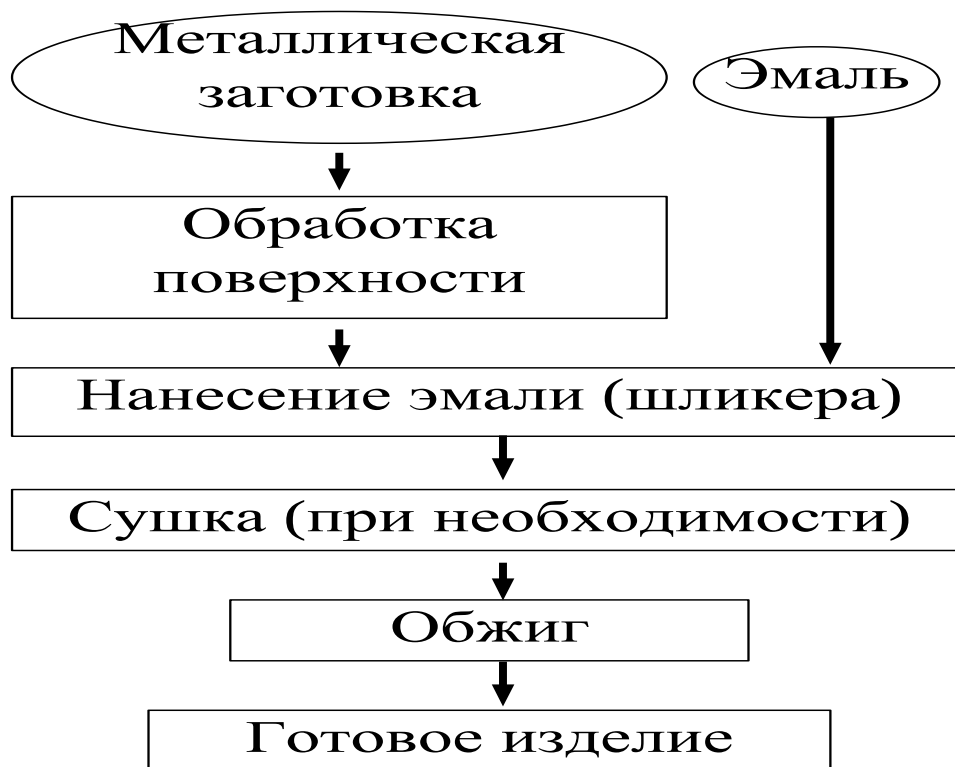


Рис.1.4.1 Технологическая схема эмалирования металлических изделий

Изделие, полученное в результате этого процесса, уникальным образом объединяет механическую прочность и другие качества металлической основы с твёрдостью, химической стойкостью и прочими положительными свойствами технических стёкол.

Качественное эмалевое покрытие может быть получено только при строгом соответствии наплавляемой эмали металлу основы.

Конфигурация металлической заготовки, сварные швы должны соответствовать задаче последующего эмалирования (радиусы скругления граней, наличие или отсутствие острых кромок, внутренние углы и т. д.).

Поверхность металлической заготовки должна быть подготовлена для последующего нанесения эмали. Этого добиваются, как правило, в несколько этапов, применяя физические (отжиг), механические (шлифование, струйная обработка) и химические (обезжиривание, травление) методы.

Подготовка поверхности включает в себя, прежде всего, очистку от загрязнений – продуктов коррозии (ржавчины и окалины), масла, жиров, технологических смазочных материалов (если таковые применялись на этапе формования металлической заготовки), рыхлых металлических частиц и пыли.

Кроме того поверхности металлической заготовки придаётся некоторая равномерная шероховатость (для улучшения сцепления эмали с металлом) и (или) на поверхность наносится тонкий слой никеля, меди и т. д. Дальнейшая подготовка определяется материалом заготовки и выбранным способом нанесения эмали.

Нанесение эмали на металлическую поверхность может осуществляться в несколько этапов сухим или мокрым способом.

При сухом способе оксидная композиция (эмаль, фритта эмали, смесь исходных сырьевых компонентов, смесь фритт, смесь фритты и исходных сырьевых компонентов) наносится на поверхности металлической заготовки в виде сухого порошка (пудры) либо непосредственно после сухого помола, либо после обработки порошка соответствующими модификаторами (для увеличения объёмного сопротивления порошка и предотвращения слипания во время хранения и транспортировки).

При мокрых способах нанесения оксидная композиция наносится на поверхность металлической заготовки в виде шликера.

Шликер эмали получают мокрым помолом. При этом в шаровую (барабанную) мельницу со строгим соблюдением пропорций помещают фритту эмали (или смесь фритт), воду (определённого качества), кварц (кварцевый песок), иногда полевой шпат, глину (бентонид), пигменты, глушители, иногда органические добавки. Загрузка ингредиентов должна производиться с учётом влажности и гранулометрического состава.

Желательная консистенция шликера (реологическая характеристика, плотность и тонина помола) зависит от конкретно используемого способа нанесения.

Сухое нанесение осуществляется напудриванием или погружением.

Мокрое нанесение производится окунанием, поливом, пульверизацией или (очень редко) кистью.

И сухое и мокрое нанесение может быть с наложением электрического поля или без него.

Сушка необходима только после мокрого нанесения эмали. Количество влаги, которое необходимо удалить зависит от конкретно используемого способа нанесения (консистенции наносимого шликера) и времени, прошедшем после нанесения. При применении эмалевого шликера малой плотности это количество может составлять более 30% от нанесённой массы. Необожжённый, но высушенный слой покрытия называют бисквитом.

В процессе сушки влага из нанесённого слоя эмали (шликера) поглощается горячим воздухом. Чем выше температура воздуха, тем интенсивней идёт процесс. Однако при излишне высокой температуре горячего воздуха слишком интенсивное испарение может оторвать нанесённый слой шликера, или верхние слои просохнут с образованием прочной корки, препятствующей удалению влаги из более глубоких слоёв. При этом бисквит может получиться пористым и с трещинами.

С другой стороны слишком медленная сушка может привести к образованию ржавых пятен [109].

Тщательно высушенный бисквит достаточно прочен и это обеспечивает возможность проведения дальнейших технологических операций. Недостаточно тщательно высушенный бисквит может вызвать отслаивание покрытия при последующем вжигании эмали или излишнее насыщение атмосферы печи парами воды, что является причиной образования различных дефектов эмалевого покрытия.

Нанесённый на металлическое изделие слой эмали или бисквит в процессе отжига оплавляется с образованием сплошного стекловидного покрытия прочно связанного с металлом. Температура и длительность отжига должны строго соответствовать регламентации для данного эмалируемого изделия.

В промышленности вжигание эмалевого покрытия осуществляется в печах (камерных и проходных) или индукционным способом (Рис. 1.4.2-1.4.4).

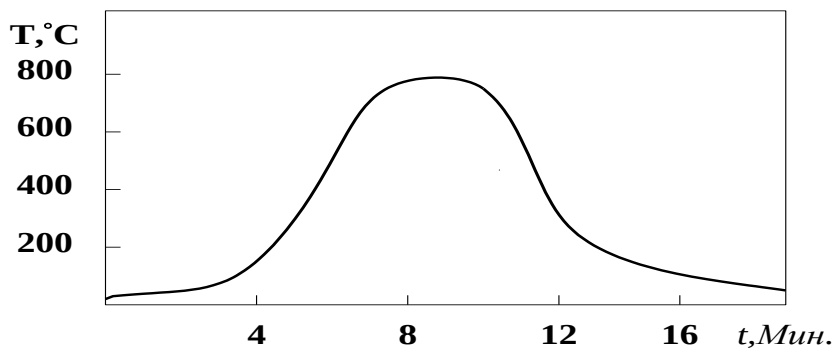


Рис. 1.4.2 Изменение температуры обжигаемого материала в проходной печи

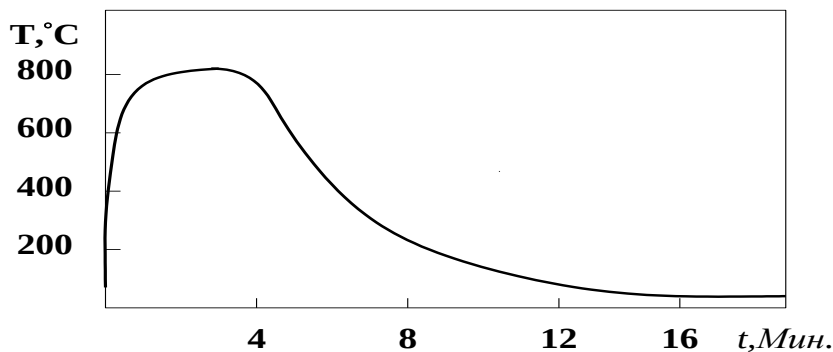


Рис. 1.4.3 Изменение температуры обжигаемого материала в камерной печи

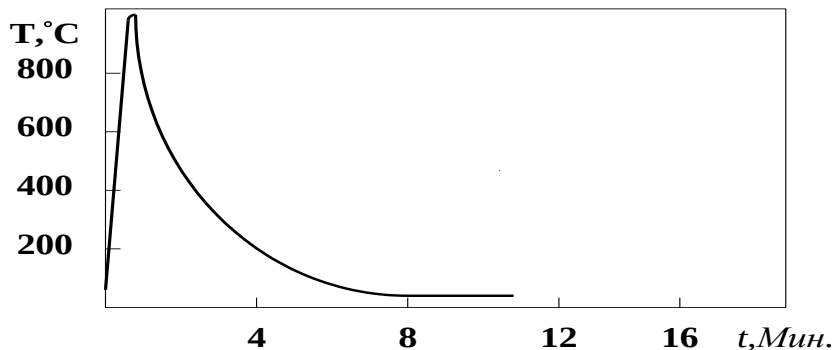


Рис. 1.4.4 Изменение температуры обжигаемого материала при обжиге на индукционной установке

В процессе обжига расплав эмали взаимодействует, прежде всего, с оксидной плёнкой на поверхности металла. В результате сложных физических и химических процессов (в том числе газообразования и гальванической коррозии) происходящих не только на границе раздела, но и распространяющихся вглубь металла и эмали, обеспечивается прочное сцепление эмалевого покрытия с металлом изделия.

Завершает технологический процесс контроль качества эмалевого покрытия и изделия в целом.

1.5. Дефекты эмалевого покрытия, причины их появления

Качество металлического эмалированного изделия обеспечивается, прежде всего, на этапе регламентации технологического процесса.

Однако полностью исключить возможность появления дефектов эмалирования не представляется возможным – затраты на это во много раз превысили бы выгоду от бездефектного производства [23]. Дефекты эмалевого покрытия либо снижают качество изделия (например, производители эмалированных ёмкостей для химического и фармацевтического производств оговаривают, что на эмалевом покрытии допустимы отдельные неровности, вздутия (пузыри) и несквозные поры), либо увеличивают издержки производства за счёт перехода части продукции в брак или затрат на дополнительные работы по устранению дефектов.

Выявить и устранить причину регулярного появления того или иного дефекта часто очень сложно из-за весьма запутанных взаимосвязей между влияющими факторами. Часто один дефект может быть вызван несколькими причинами, плюс случайные технологические обстоятельства, которые ещё более усложняют ситуацию. Поэтому нередко распознают и устраняют вторичные факторы и это позволяет достичь временного успеха, но исключить появление дефектов полностью не удаётся.

Таким образом, даже знания научных основ и технологии эмалирования недостаточно для распознавания и устранения причин дефектов. Определяющую роль играют опыт и интуиция [23].

В условиях реального эмалировочного производства в качестве нормальной определяется некоторая доля дефектности продукции. Затраты, связанные с браком и устранением дефектов, зависят от конкретного изделия и могут составлять от двух до двадцати процентов.

Дефекты эмалевых покрытий приближённо могут быть разделены на четыре группы [110]:

Нарушение целостности эмалевого покрытия. Происходит вследствие отслаивания, отскакивания или сколов эмали в виде более или менее крупных пластов, кусочков или чешуек. Основная причина отслаивания эмалевого покрытия с обнажением металла – недостаточная прочность сцепления эмали с металлом.

Отскакивания и сколы вызываются возникновением в эмалевом слое напряжений, превышающих прочность эмали.

Трещины в эмалевом слое. Основная причина появления – напряжения растяжения, превосходящее прочность эмали.

Прогары, пузыри и поры. Вызываются выделяющимися газами, которые не успели полностью удалиться в процессе отжига грунта или эмали. Часто причиной пор и пузырей являются прогары грунтового слоя.

Так как процессы эмалирования для стали и чугуна существенно отличаются, проблемы дефектов эмалевых покрытий стальных и чугунных изделий удобнее рассмотреть по отдельности.

1.5.1. Дефекты эмалевого покрытия на стали

Работа по повышению качества эмалевого покрытия стальных изделий ведётся по трём основным направлениям:

- повышению качества стали для эмалирования;
- совершенствование методов нанесения и отжига порошка фритты, или шликера;
- всемерное улучшение составов эмалей.

Пригодность стали для эмалирования зависит как от состава, так и от состояния поверхности. Основной причиной появления дефектов эмалевых покрытий стальных изделий является водород, в том или ином виде находящийся в стали. Его содержание падает до приемлемого уровня при 0,04-0,06 % углерода в стали. Эмалируемость стали повышают введением бора, титана, ванадия и других элементов. Это относится, прежде всего, к горячекатаным сталям, получаемым методом непрерывной разливки. Для эмалирования используются преимущественно холоднокатаные стали с содержанием углерода менее 0,1% (посуда и пр.) [112]. Для производства крупногабаритных эмалированных изделий (ёмкостного оборудо-

дования, химической аппаратуры) применяют горячекатаные стали толщиной 4-30 мм. Для силосов и баков водонагревателей используют горячекатаные стали толщиной 1,2-4 мм [112].

Наиболее выгодная для эмалирования микроструктура поверхности образуется при холодной прокатке за счёт микропустот и микротрещин, обусловленных деформацией стали. Специальная подготовка поверхности стали к эмалированию описывалась ранее.

Методы нанесения. Наиболее высокое качество нанесения шликера эмали на изделие с одинаковой толщиной, независимо от конфигурации основы (полости, отверстия малого диаметра и пр.), обеспечивает электрофоретическое нанесение (ETE-Elektrophoretic eneamelling) [113] - гальваническое нанесение шликера. Соответственно это и наиболее дорогой и трудоёмкий метод (14 ванн, последовательно используемых в технологической цепочке).

Много проще, но и менее качественное, шликерное электростатическое нанесение – ESTA (Electrostatic application).

Наиболее используемой технологией является POESTA (Powder electrostatic application) – сухое электростатическое нанесение порошка эмали [114]. С её помощью реализуются самые экономичные режимы эмалирования - один слой/один обжиг – 1C/1F (безгрунтовое эмалирование) и два слоя/один обжиг – 2C/1F.

Работа по совершенствованию составов эмалей подробно освещена в начале главы.

И всё-таки, как уже упоминалось ранее, полностью исключить возможность появления дефектов эмалирования не представляется возможным.

К основным дефектам эмалирования стальных изделий, прежде всего, относятся сколы до металла основы или отслаивание до металла - эмаль отделяется от поверхности изделия местами или сплошь в виде крупных фрагментов. На месте отделившихся фрагментов эмалевого покрытия обнажается серебристо – белая поверхность металла. Причины появления:

- неподходящая сталь;
- загрязнение поверхности металла перед нанесением грунтового шликера;

- недостаточная подготовка поверхности изделия перед эмалированием;
- наличие утолщённого слоя никеля в случае применения операции никелирования;
- недостаточная прочность сцепления грунта с металлом из-за малого количества оксидов сцепления – кобальта и никеля;
- увеличенная толщина слоя покрытия;
- возникновение высоких напряжений вследствие недостаточно больших температурных коэффициентов линейного расширения (ТКРЛ) эмали;
- местные утолщения эмалевого слоя (пенистая структура)- нарушения в технологии приготовления фритт, эмалевых шликеров;
- разнотолщинность листа металла.



Рис. 1.5.5 Пример дефектного участка внутреннего покрытия эмалированного ёмкостного химического оборудования [115]

Из прочих дефектов наиболее опасны пузыри и поры. При эмалировании стальных изделий причиной появления пузырей могут быть:

- химические неоднородности стали (скопления цементита Fe_3C);
- механические неоднородности стали (расслоения, раскатанные пузыри, места монтажа т. д.);
- местные утолщения грунтовой эмали;
- загрязнения шликера и пр.

Лопнувший пузырь может образовать пору или лунку. Крупный пузырь может послужить причиной возникновения дефекта в процессе эксплуатации эмалированного изделия.

Но главная причина возникновения дефектов - удар по эмалевому слою изделия. Лишённый защитного покрытия металл подвержен интенсивной коррозии

Рис. 1.5.5.

1.5.2. Устранение дефектов эмалевого покрытия на стали

В отличие от чугуна, холодное стальное эмалированное изделие можно нагревать до температуры плавления эмали. Следовательно, возможен ремонт дефектов эмалирования повторным нанесением эмали и отжигом всего изделия. Или локальным нанесением более легкоплавкой эмали на дефект, или на очищенный металл на месте дефекта и нагревом всего изделия до температуры плавления эмали. Ремонт локальным нагревом на холодном изделии (без последующего отжига всего изделия) возможен только на тонкостенных эмалированных изделиях. При толщине металла основы более миллиметра при остывании отремонтированного локальным нагревом участка эмалевого покрытия термоградиентные напряжения в эмали вызывают образование кольцевой трещины эмалевого покрытия вокруг области оплавления эмали.

Небольшие дефекты на эмалированной поверхности устраняют высверливанием и установкой танталовых или золотых пломб или ввёртных, коррозионно-стойких устройств. При работе аппаратов с эмалевыми покрытиями вследствие износа поверхностного слоя покрытия могут вскрыться поры, находившиеся внутри эмали. Вследствие механических воздействий, резкого перепада температур или превышения рабочих параметров могут возникать сколы (отслаивания) эмали. В зависимости от природы дефекта и дальнейших условий эксплуатации аппарата определяют способ ремонта эмалевого покрытия. Мелкие сколы и пузыри исправляют установкой золотых или танталовых пломб; значительные сколы эмали ремонтируют органическими замазками и неорганическими химически стойкими цементами.

Ремонт мелких пор с максимальным размером до 3 мм в эмалевых покрытиях, работающих в средах с температурой, не превышающей 100—110°C, к которым химически стойким являются золото, выполняют установкой пломб из золота. Для пломб применяют золото марки (пробы) 999,9 в губчатом состоянии. Подлежащий ремонту дефект рассверливают до полного его удаления. Цилиндрическая поверхность, примыкающая к дну отверстия, рассверливается на больший диаметр, чем образуется анкер для пломбы. Подготовленное отверстие очищают от стружки и промывают спиртом, после чего его зачеканивают золотом. Установленная пломба проверяется на герметичность с помощью вакуумприсоса, заполненного соляной кислотой. Поры с максимальным размером более 3 мм ремонтируют установкой танталовой пломбы. Чистый тантал устойчив к многим химическим соединениям (кроме 40 %-ной плавиковой кислоты при температуре 20—100 °C, концентрированной дымящей серной кислоты при температуре 20—100°C, едких щелочей с концентрацией 30—40% при температуре 100 °C). Танталовая пломба представляет собой винт из тантала, вворачиваемый в основной металл. Под головку винта устанавливают шайбу из фторопласта. В месте дефекта, подлежащего ремонту, вышлифовывают эмаль на расстоянии в 2—4 мм большем диаметра отверстия под винт. Затем сверлится отверстие и нарезается резьба. Отверстие под винт и место зашлифовки очищают от стружки и промывают спиртом. Винт и шайбу перед установкой покрывают кислотоупорной замазкой на основе эпоксидной смолы [116].

Дефекты больших размеров после зачистки устраняют плазменным напылением с последующей пропиткой пористого слоя [115], или перекрывают химстойкими органическими композициями и компаундами [115,117]. Последний вариант применяется наиболее широко для ремонта дефектов на эмалированных трубах и на ёмкостном химоборудовании. Например: ООО «Эмаль-Сервис» [115] с 2012 года производит ремонтные работы на предприятиях пищевой и химической промышленности СНГ, являясь официальным дилером ОАО "Полтавхиммаш", который в течение многих лет являлся монополистом на всей территории СНГ по выпуску крупногабаритного эмалированного емкостного оборудования

для химической, нефтехимической, микробиологической, медицинской, пищевой и винодельческой промышленности.

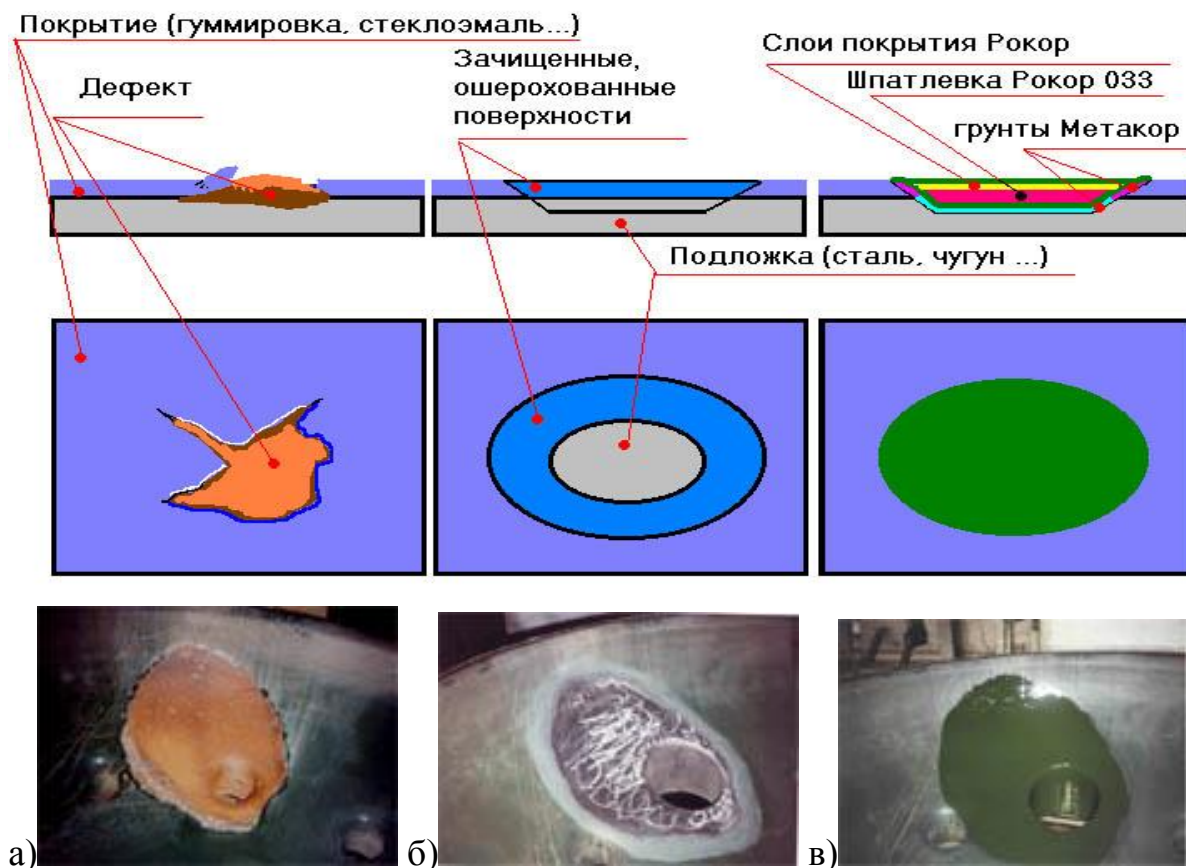


Рис. 1.5.6 Стадии ремонта стекломалевого покрытия с применением органических композиций.(а)-дефект эмали; (б)-зачищенная и ошерованная поверхность; (в) стекломаль отремонтированная по технологии РОКОР с применением органических химстойких компаундов [115]

ООО «Эмаль-Сервис» является членом Президиума Украинской ассоциации эмалировщиков (УАЭ). Эта организация входит в Международный институт эмалиров International Enamellers Institute – IEI. В сотрудничестве с ведущими университетами Украины: НТУ «Харьковский политехнический институт», НТУ «Киевский политехнический институт», «Институтом проблем прочности» НАН Украины, Полтавским НТУ и др. ООО «Эмаль-Сервис» «постоянно осваивает новые и совершенствует старые технологии ремонта стекломалевых защитных покрытий» [115]. Таким образом, ООО «Эмаль-Сервис», видимо, располагает наиболее современными технологиями ремонта стекломалевых покрытий:

- реэмалирование (повторное эмалирование с обжигом всего изделия - подразумевает демонтаж, транспортировку в ремонтное предприятие и обратно, повторный монтаж оборудования после ремонта);
- плазменное напыление (с пропиткой нанесённой пористой структуры химстойкими органическими композициями);
- перекрытие дефектов химстойкими органическими композициями и компаундами (Рис. 1.5.6).

Следовательно, ООО «Эмаль-Сервис» не располагает технологией восстановления стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта на холодном изделии (без послеоперационного отжига всего изделия), а применение для ремонта дефектов танталовых или золотых пломб говорит о том, что такая технология была бы востребована.

Таким образом, разработка методов восстановления стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта на холодном изделии (без послеоперационного отжига всего изделия), непосредственно на месте эксплуатации или изготовления эмалированного оборудования, является актуальной задачей.

1.5.3. Дефекты эмалевого покрытия на чугунах

В сравнении со сталью чугун значительно менее стабилен по своей структуре и свойствам. Изменяя скорость охлаждения отливки при неизменном химическом составе можно получить существенно отличающиеся материалы:

- при быстром охлаждении можно получить белый чугун;
- при медленном - серый.

Дальнейшие циклы нагрева и охлаждения в процессе эмалирования тоже меняют механические и физические свойства отливки и, соответственно, влияют на качество эмалированного изделия из чугуна.

Чугун уступает стали как по пригодности для эмалирования, так и по показателям прочности пластичности и вязкости. Однако у чугунов есть и ряд специфических положительных свойств [59]:

- они дешевле стали;

- имеют сравнительно низкую температуру плавления и поэтому менее энергоёмки;
- имеют очень хорошие литейные свойства, обладают малой усадкой;
- хорошо обрабатываются резанием;
- хорошо гасят вибрации и имеют хорошие теплоаккумулирующие свойства[23] (именно поэтому чугунные эмалированные ванны по потребительским свойствам существенно превосходят стальные).

В случае эмалирования серого чугуна причиной появления дефектов, прежде всего, является: пористость самого чугуна; дефекты литья; графитовые гнёзда; графитовые жилы, направленные перпендикулярно к поверхности; скопления цементита или ледебурита; застрявшая после дробеструйной обработки дробь; органические загрязнения поверхности чугуна или эмали; загрязнения поверхности чугуна металлами с низкой температурой плавления и кипения (Zn, Mg, Pb, Al).

Процесс отжига эмали на чугуне сложнее, чем при эмалировании стальных изделий. Чугунное изделие с нанесённым и, при необходимости, тщательно высушенным слоем грунтовой эмали подаётся в печь на отжиг.

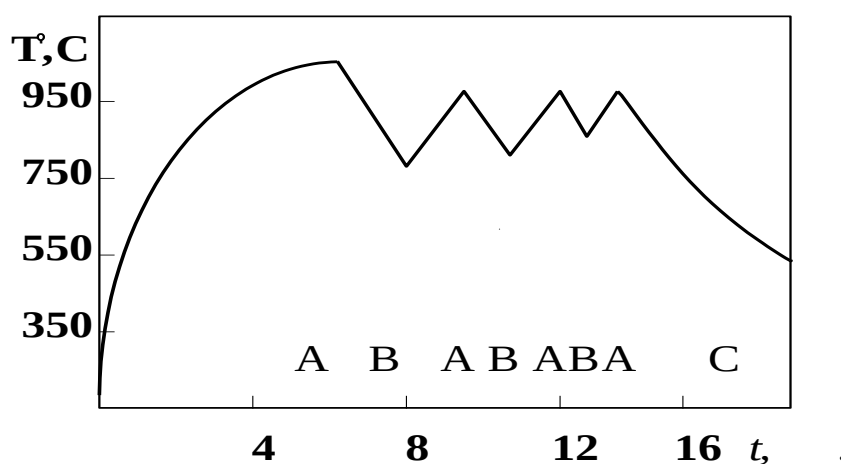


Рис. 1.5.7 Цикл обжига при порошковом (пудровом) эмалировании чугунных ванн. А – обжиг, В – покрытие пудрой, С – охлаждение

Температура отжига грунтовой эмали на чугуне 1000-1050 °С. В процессе нагрева слой грунтовой эмали спекается (но не растекается), образуя плотный пористый слой. Этот слой грунта прочно сплавляется с шероховатой поверхностью чугуна, но не создаёт препятствий для выхода газов с поверхности и из глубины чугуна. Пористость и повышенная температура отжига грунта важный технологи-

ческий момент из-за усиленного газообразования и газоотделения в процессе нагрева серого чугуна до температур плавления покровной эмали.

Следует отметить, что этот и последующие отжиги благотворно влияют на структуру эмалируемого чугуна.

Специфика эмалирования чугунных изделий состоит в том, что нанесение покровной эмали производится на раскалённое после отжига грунтовой эмали изделие (Рис.1.5.7).

Покровная эмаль напудривается тем или иным способом. За счёт высокой температуры порошок эмали оплавляється, образуя слой покровной эмали поверх грунта.

После этого слегка остывшее изделие вновь помещается в печь, но температура отжига теперь составляет 940-960 °С.

И так несколько раз (Рис.1.5.7) пока слой покровной эмали не обретёт желательную толщину (1,5-5 мм) и внешний вид.

При ручном напудривании оператор перед нанесением очередного слоя выглаживал и удалял пузыри, поры и прогары. Только таким образом, на этом технологическом этапе возможен локальный ремонт дефектов эмалевого покрытия на чугунных изделиях. Повторный разогрев остывшего до комнатной температуры чугунного эмалированного изделия до температуры размягчения покровной эмали приводит к вскипанию эмалевого покрытия из-за интенсивного газовыделения из нагреваемого чугуна.

Из этого следует, что повторное эмалирование чугунного изделия (остывшего до комнатной температуры) возможно только после полного удаления дефектной эмали.

1.5.4. Практикуемые способы удаления дефектного эмалевого покрытия чугунных изделий

При удалении эмали с чугунных изделий могут быть использованы механические и химические методы или их сочетание [23].

Основной механический метод – струйная обработка. Стеклоэмалевое покрытие обладает высокой износостойкостью, его удаление дробеструйной обра-

боткой весьма затруднительно, так как подразумевает послойное разрушение всего объёма покрытия.

Для ускорения процесса удаления эмали можно предварительно ослабить теплосменами - путём охлаждения с 500-700 °С холодной водой. Даже в таком варианте процесс очистки трудоёмкий и длительный (около пяти часов), кроме того есть опасность появления трещин в чугуне.

Возможно удаление эмали кислотой (10-20 часов), щёлочью (многократная обработка 5-6 часов), в расплавах едких щелочей (5-15 мин., но температура 480-600 °С, процесс использует несколько ванн, регулярное удаление шлама и пр. трудности).

Таким образом, известные и используемые методы удаления дефектного стеклоэмалевого покрытия чугунных изделий трудоёмки, длительны и недостаточно экологически безопасны.

1.6. Постановка цели и задач исследований

Эмалирование металлических изделий эффективно решает многие технологические и эстетические проблемы. Подавляющее большинство из всего многообразия эмалированных изделий составляют изделия из чёрных металлов – стали и чугуна. Наиболее остро проблемы дефектности эмалевого покрытия обозначены при производстве и эксплуатации химического оборудования и аппаратов. К ним относятся: производственное ёмкостное эмалированное оборудование; подвижный ёмкостной железнодорожный и автомобильный составы; эмалированные трубы. Восстановление дефектного эмалевого покрытия практикуется только на этапе производства (с обязательным послеоперационным обжигом всего изделия). На этапе эксплуатации оборудования или строительства нефтепроводов и водоводов обнаруженные дефекты заделывают с использованием химически стойких органических композиций и компаундов. Мелкие дефекты заделывают золотыми и танталовыми вставками – что не является восстановлением дефектного эмалевого покрытия, но позволяет провести ремонт оперативно.

Существует потребность в разработке методики восстановления стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта на холодном изделии (без послеоперационного

отжига всего изделия), непосредственно на месте эксплуатации или после изготовления эмалированного оборудования.

Цель работы – разработка методики ремонта дефектов эмалевых покрытий металлических изделий из стали и чугуна.

В соответствии с этим были поставлены и решались следующие **задачи**:

1. Анализ достигнутых результатов использования технологических источников локального нагрева, обоснование выбора воздействия потоком сфокусированного светового излучения дугового источника.

2. Исследование эффективности использования светолучевого нагрева для локального формирования полноценного стеклоэмалевого покрытия на малоуглеродистых сталях (в сравнении со стеклоэмалевыми покрытиями, полученными традиционным печным нагревом).

3. Разработка оборудования и установки для осуществления технологических процессов в технологии эмалирования с использованием лучистого нагрева.

4. Разработка технологических процессов ремонта дефектов эмалевых покрытий металлических изделий.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Стеклоэмали

Повышенные эксплуатационные качества стеклоэмалевых покрытий определяют их широкое применение в качестве защитных и облагораживающих покрытий металлических изделий используемых в химической, нефтедобывающей, нефтегазотранспортной, промышленности, машиностроении, строительстве, а также бытовых приборах и санитарно-технических изделиях.

Таблица 2.1 Химический состав кислотощелочестойких эмалевых фритт и санитарно- технической эмали ТК-17 (масс.%)

Оксид	№261	УЭС-200	УЭС-300	ТК-17
Li ₂ O	5	4	4	
Na ₂ O	14	13,34	13,34	12,98
K ₂ O	1	4,38	4,38	2,54
CaO	4	2,28	2,28	
MgO				1,31
CoO	0,30	0,30	2,5	0,03
TiO ₂	1			6,71
ZrO ₂	3	8	9,5	
Cr ₂ O ₃	4,7	2,2		
SiO ₂	64	62	62	18,40
B ₂ O ₃	2	2	2	27,40
Al ₂ O ₃				16,11
P ₂ O ₅				9,51
Na ₂ SiF ₆	1			
Na ₃ AlF ₆				5,35

Наиболее остро проблема устранения дефектов стеклоэмалевых покрытий проявляется при производстве и эксплуатации крупногабаритных эмалированных изделий – это ёмкостное эмалированное оборудование [114] и эмалированные трубы большого диаметра.

В качестве покрытий этих изделий наиболее широко используются стекло-эмалевые покрытия повышенной химической стойкости – так называемые кислотощелочестойкие эмали работоспособные в средах со значениями pH от 1 до 14. Эти эмали (также определяемые, как химико-аппаратурные) созданы на базе стеклообразной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$, что и обуславливает их повышенную химическую стойкость [22]. Причём наибольший вклад в щелочестойкость даёт оксид циркония (в количестве порядка 10%) за счёт образования цирконатов и цирконосиликатов [22].

В работе исследовались и применялись стеклоэмали разработки НИИЭмальхиммаш (г.Полтава) – №261, УЭС-200 и УЭС-300. Состав многопрофилирующих кислотощелочестойких стеклоэмалей приведен в таблице 2.1 [125].

В настоящее время наиболее широко применяется УЭС-300 как для эмалирования химической аппаратуры, так и для покрытия стальных труб и соединительных элементов. Рекомендуемая температура обжига кислотощелочестойких стеклоэмалей 840-860°C.

Так же в работе исследовалась титансодержащая стеклокристаллическая санитарно-техническая эмаль ТК-17. Химический состав санитарно-технической эмали ТК-17 (по чугуноу) приведен в таблице 2.1 [126]. Данная эмаль применялась в виде пудры, а кислотощелочестойкие стеклоэмали – в виде порошка, гранул и тянутых стержней. Температура обжига ТК-17 – 940-960°C.

В качестве металла основы образцов использовалась малоуглеродистая сталь 08кп.

2.2. Последовательность образования эвтектик при плавлении эмалей

Диаграммы состояния силикатных систем [127,128] позволяют определить соотношение фаз в смеси оксидов по мере увеличения температуры смеси. В зависимости от состава эмали можно рассчитать процесс образования расплава и определить температуру, достаточную для растекания эмали по поверхности металла. Рассмотрим процесс плавления кислотощелочестойких стеклоэмалей №261, УЭС-200 и УЭС-300.

Таблица 2.2.1 Последовательность образования эвтектик при плавлении
эмали №261

Состав эмали		Li ₂ O-5; Na ₂ O-14; K ₂ O-1; CaO-4; CoO-0,30; TiO ₂ -1; ZrO ₂ -3; Cr ₂ O ₃ -4,7; SiO ₂ -64; B ₂ O ₃ -2; Na ₂ SiF ₆ -1.		
Система		Состав эвтектики, вес. %	Т-ра, °C	Доля расплава, вес. %
1	B ₂ O ₃ - SiO ₂ [127]	2(B ₂ O ₃) – 98 (SiO ₂)	410	64(SiO ₂)+1,3(B ₂ O ₃)=65,3
	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ [128]	27(Na ₂ O) – 33(B ₂ O ₃) - 40(SiO ₂)	520	+0,7(B ₂ O ₃)+0,6(Na ₂ O)=66,6
	Na ₂ O-K ₂ O-SiO ₂	12(Na ₂ O) – 40(K ₂ O) - 48(SiO ₂)	545	+1(K ₂ O)+0,3(Na ₂ O)=67,9
	Li ₂ O - B ₂ O ₃	44(Li ₂ O) - 56(B ₂ O ₃)	600	+5(Li ₂ O)=72,9
5	Na ₂ O- CaO-SiO ₂	21(Na ₂ O) - 5(CaO) - 74(SiO ₂)	725	+13,1(Na ₂ O)+3,1(CaO)=89,1

1. Система (B₂O₃ - SiO₂).

Доля B₂O₃, перешедшая в расплав при 410°C с 64% SiO₂: $(2/98)*64=1,3\%$

2. Система (Na₂O-B₂O₃-SiO₂).

Осталось 0,7% B₂O₃. Соответственно при 520°C доля Na₂O, перешедшая в расплав: $(27/33)*0,7 \approx 0,6\%$; $0,7+0,6=1,3\%$

3. Система (Na₂O- K₂O -SiO₂).

Na₂O осталось $14-0,6=13,4\%$; 1% K₂O при 545°C вовлечёт в расплав:

$(1/40)*12=0,3\%$ Na₂O; в расплав ушло $1\% K_2O+0,3\% Na_2O=1,3\%$; Na₂O осталось $13,4-0,3=13,1\%$

4. Система (Li₂O - B₂O₃).

По достижении 600°C в расплав добавится 5% Li₂O

5. Система (Na₂O- CaO -SiO₂).

При повышении до 725°C совместно с оставшимися 13,1%(Na₂O) добавятся в расплав $(5/21)*13,1=3,1\%$ (CaO).

Таким образом при 725°C расплав составит почти 90%, что уже обеспечивает растекание эмали.

Аналогичный расчёт по эмалям УЭС-200 и УЭС-300 существенных отличий не выявил. Отличия перешедшей в расплав доли не превышают 2-3%. Анализ процесса плавления кислотощелочестойких стеклоэмалей №261, УЭС-200 и УЭС-

300 с использованием данных по двойным и тройным диаграммам состояний не позволяет ощутить разницу в процессах плавления этих эмалей.

Последовательность образования эвтектик при плавлении эмалей УЭС-200 и УЭС-300 такая же, как у эмали №261, так как различия в составах эмалей (содержание Cr_2O_3 , CoO и ZrO_2) несущественны для этого уровня анализа.

Процесс плавления эмалей №261, УЭС-200 и УЭС-300, а именно зависимость процентного содержания расплава от температуры представлен на рис.2.2.1.

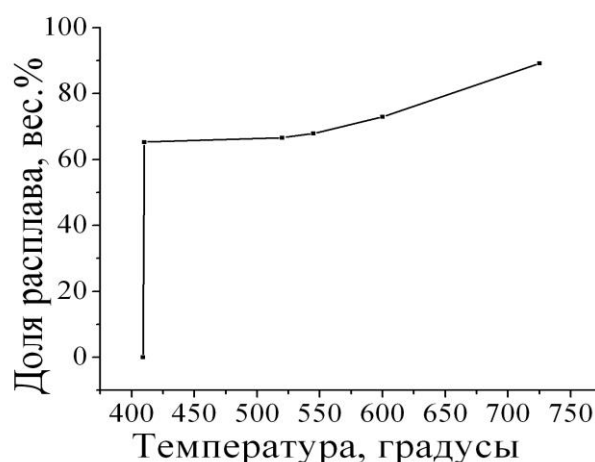


Рис.2.2.1 Кривая плавкости эмалей №261, УЭС-200 и УЭС-300

Таким образом, расчёты показывают, что для эмалей №261, УЭС-200 и УЭС-300 нагрев до 750°C приводит к практически достаточному растеканию расплава, то есть рекомендуемый для этих эмалей обжиг при 860°C гарантированно обеспечит качество покрытия.

2.3. Оценка энергетических затрат, необходимых для формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке. Выбор источника нагрева

Для осуществления локального ремонта дефекта стеклоэмалевого покрытия с восстановлением покрытия (т.е. с использованием для ремонта либо той же эмали, которая была использована изначально при изготовлении эмалированного изделия, либо другой, но не уступающей исходной) необходимо иметь технологическую возможность локального формирования стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта. Что, видимо, подразумевает возможность локального оплавления эмали на соответствующем образом обработанном месте дефекта.

2.3.1. Оплавление стекломалевого покрытия на стали

Рассмотрим нагрев эмалированной стальной пластины локальным воздействием потока энергии (Рис.2.3.1). Объект воздействия имеет плоскостойкую структуру и ориентирован в плоскости (х,у) в декартовой системе координат х,у,з.. Считаем, что поток воздействия имеет осевую симметрию ($\partial/\partial y=0$) и направлен по оси z перпендикулярной к границе первого слоя. Это позволяет рассматривать двухмерную задачу [119].

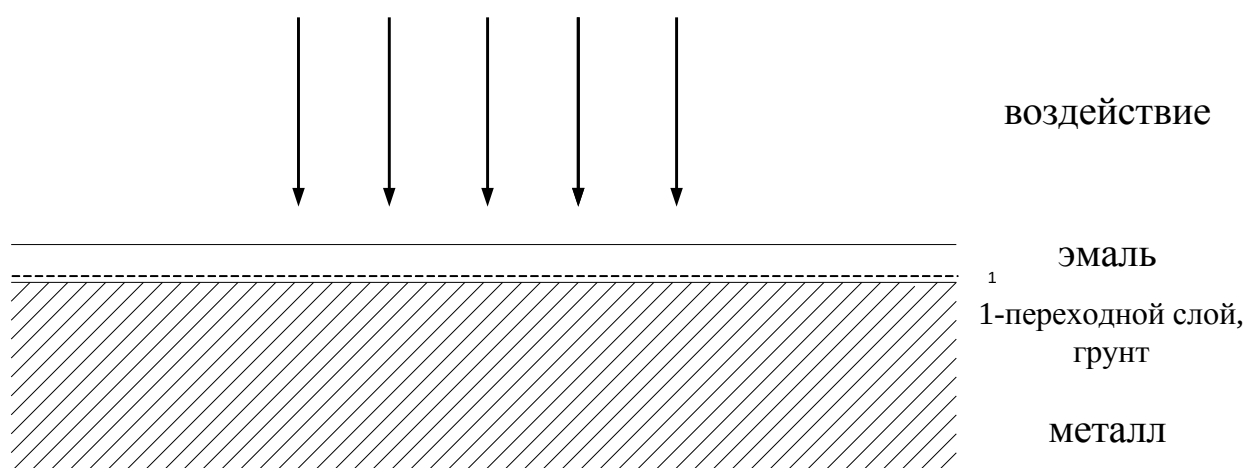


Рис. 2.3.1 Локальное энергетическое воздействие на стальную (08кп) эмалированную пластину. Толщина эмалевого покрытия 0,4-1,5 мм, Металла 1,5-8 мм

Уравнение теплопроводности будет иметь вид:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{\lambda_i}{\rho_i c_i} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \right) + \frac{P(x,z,t)}{\rho_i c_i V_i} - \frac{1}{\rho_i c_i} \left(\frac{\alpha_i S_T}{V_T} + \frac{\varepsilon_i \sigma S_L}{V_L} \Theta^3 \right) \Theta \quad (2.3.1)$$

а)

б)

в)

где

$\Theta = \Theta (x, z, t)$ – температурный напор или разница температуры нагреваемого объекта и температуры окружающей среды (ΔT),

t – время (секунды), λ_i – коэффициент теплопроводности, ρ_i – плотность нагреваемого вещества, c_i – теплоемкость нагреваемого вещества, P – мощность энергетического воздействия, α_i – коэффициент теплоотдачи, ε_i – степень черноты тела (0..1), σ – постоянная Стефана-Больцмана, V_i – рассматриваемый нагреваем-

мый объем вещества, S_T , V_T , S_L , V_L – площадь излучающей поверхности и объем вещества, задействованный в процессе теплообмена и лучеиспускания.

Если пренебречь процессами теплопередачи и переизлучением (слагаемые (а) и (в) уравнения теплопроводности) формула (1) принимает вид:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \frac{P(x, z, t)}{\rho_i c_i V_i}, \text{ или } \frac{\Delta \Theta}{\Delta t} = \frac{P(x, z, t)}{\rho_i c_i V_i}, \text{ и (с учётом того, что } \Delta \Theta = \Delta T)$$

$$P(x, z, t) = \rho_i c_i V_i \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.3.2)$$

Формула 2.3.2 показывает, что мощность P , введенная в объем V_i (элементарный объем вещества с плотностью ρ_i и теплоёмкостью c_i), за время Δt увеличит температуру объема V_i на ΔT .

Нам необходимо оценить плотность мощности энергетического воздействия, достаточную для локального оплавления стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке.

Для этого как сама эмаль, так и поверхностный слой стальной подложки должны быть нагреты до температуры, превышающей температуру плавления эмали.

Для двухслойной структуры эмаль-сталь, без учёта потерь на отражение, перераспределение и переизлучение:

$$P = (\rho_{\text{эм}} c_{\text{эм}} V_{\text{эм}} + \rho_{\text{ст}} c_{\text{ст}} V_{\text{ст}}) \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2.3.3)$$

Если основание рассматриваемого объема V_i принять равным 1 см^2 , Δt – одной секунде, считать толщину слоя эмали равной 1 мм , толщину прогретого слоя стали – $0,1 \text{ мм}$, а ΔT для простоты расчёта принять равной тысяче градусов, энергия P будет равна плотности мощности энергетического потока, достаточной для оплавления стеклоэмали и смачивания поверхности стальной подложки – т.е. формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке за одну секунду.

Плотность эмали – $2,5\text{-}2,6 \text{ Г/см}^3$. Удельная теплоёмкость C_p многокомпонентных оксидных стёкол $0,8\text{-}1,1 \text{ Дж/Г} \cdot \text{К}$.

Сталь 08кп при нагреве от 20°C до 900°C меняет плотность $\rho_{\text{ст}}$ от 7,871 до 7,602 Г/см³, теплоёмкость $C_{\text{ст}}$ в этом диапазоне температур составляет 0,695 Дж/Г·К, $V_{\text{эм}}=0,1\text{см}^3$, $V_{\text{ст}}=0,01\text{ см}^3$.

Подставляя эти значения в (2.3.3), получим, что численное значение плотности мощности энергетического потока, достаточной для оплавления стеклоэмали и смачивания поверхности стальной подложки – т.е. формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке за 1 секунду составляет около 300 Вт/см².

$$\text{Т.е.} \quad q_{\text{эм}} \approx 300 \text{ Вт/см}^2.$$

2.3.2. Численное моделирование нагрева слоистой структуры

Для более детального рассмотрения динамики процесса нагрева был создан программный продукт компьютерного моделирования процессов нагрева слоистых материалов. Для этого необходимо провести решение уравнения теплопроводности (2.3.1) для объектов, находящихся в неравномерном температурном поле. Сложность математической задачи не позволяет получить ее решение в замкнутом аналитическом виде для практически значимых объектов. Поэтому в разработанной компьютерной модели используются численные методы анализа, а оптимизация процессов осуществляется варьированием переменных в пространстве параметров системы нагреватель – нагреваемый объект.

Несмотря на то, что задачи теплового расчета являются классическими [120], основанными на интегрировании уравнения теплопроводности, разработан существенно оригинальный и завершённый программный продукт, снабженный средствами динамической графической визуализации процесса моделирования и представления результатов, имеющий интуитивно понятный пользовательский интерфейс.

Разработанная компьютерная программа позволяет формировать на экране монитора графическое представление исследуемого объекта и задавать его физические параметры, размещать на объекте источники нагрева с произвольными профилями распределения мощностей. Результаты расчётов представляются в виде распределения температуры в выбранные моменты времени.

Рассмотрим с помощью этого программного продукта динамику нагрева стеклоэмалевого покрытия стальной пластины. Наиболее наглядно распространение тепловой волны в случае чисто поверхностного источника. Т.е. считаем, что эмаль абсолютно непрозрачна для энергетического воздействия – такое допущение визуализирует самую низкую скорость нагрева слоя эмали.

Мощность воздействия-5Вт, Диаметр пятна – 1см, толщина слоя эмали-1мм, стальной подложки-1см.

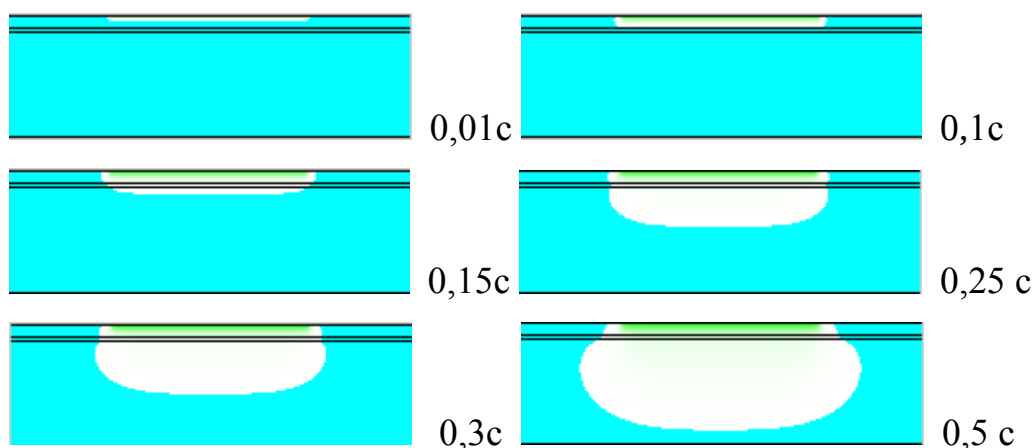


Рис. 2.3.2 Динамика распространения волны нагрева при локальном энергетическом воздействии на стальную (08кп) эмалированную пластину

Из (Рис. 2.3.2) видно, что за время 0,5 секунд слой эмали успел прогреться до высокой температуры, а область нагрева распространилась в стальную подложку.

Можно сделать два вывода:

- локальное оплавление стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке возможно за время существенно меньшее, чем 1 секунда. Это косвенно подтверждает, что упрощения, сделанные в предыдущем разделе для расчёта необходимой плотности мощности воздействия для формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке, допустимы и полученный результат, видимо, достаточно корректен;

- нагрев стальной подложки начался уже после 0,1 секунды воздействия. Если ставить задачу локального формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке с минимальным прогревом эмалированного изделия, то весь про-

цесс следует осуществить максимально быстро – энергетическое воздействие должно быть импульсным (или импульсно-периодическим).

2.3.3. Выбор источника нагрева

Для реализации задачи локального формирования стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке необходим источник энергии, способный прогреть конкретный выбранный участок поверхности до оплавления стеклоэмалевого покрытия на стальной подложке.

В разделе 2.3.2 показано, что минимально необходимая плотность мощности воздействия этого источника:

$$q_{эм} \approx 300 \text{ Вт/см}^2$$

Энергетическое воздействие такой и много большей интенсивности способны создавать:

- индукционный высокоэнергетический нагрев токами высокой частоты (Рис. 2.3.3);
- потоки плазмы, генерируемые плазмотронами (Рис. 2.3.4);

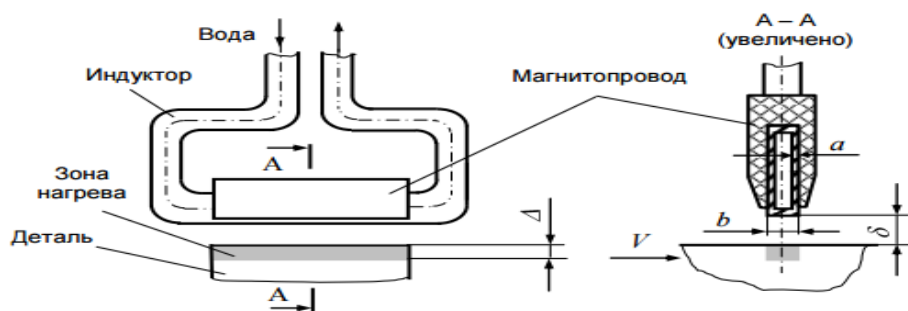


Рис. 2.3.3 Индукционный высокоэнергетический нагрев токами высокой частоты

- технологический электронный луч (Рис. 2.3.5. (а)) ;
- лазерное излучение различных длин волн (Рис. 2.3.5. (б));
- световое излучение широкого спектрального диапазона (например, сфокусированное излучение ксеноновых ламп) (Рис. 2.3.6).

Индукционный нагрев широко используется для изготовления эмалированных труб, следовательно, индукционный высокоэнергетический нагрев токами

высокой частоты (Рис. 2.3.3), предназначенный именно для локального воздействия, может быть применён для локального формирования стекломалевого покрытия на стальной подложке, тем более что эта технология изначально подразумевает импульсный или импульсно-периодический характер воздействия [120].

Однако этот источник энергии не оптимален по двум причинам:

- энергетическое воздействие оказывается на стальную основу, не воздействуя на эмаль непосредственно (до её оплавления);
- водоохлаждаемый индуктор исключает возможность визуального контроля процесса локального формирования стекломалевого покрытия.

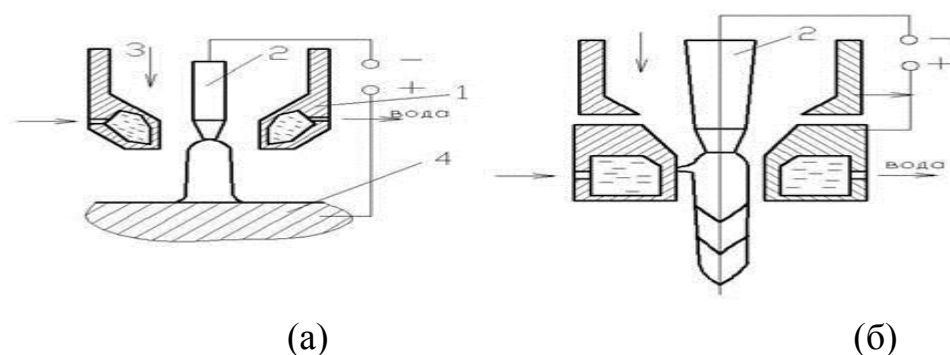


Рис. 2.3.4 Плазмотроны прямого (а) и косвенного (б) действия: 1 – сопло; 2 – вольфрамовый электрод; 3 – ввод плазменного газа; 4 – изделие

Плазмотроны прямого и косвенного действия имеют достаточную локальность воздействия и энерговооружённость: плотность мощности потока энергии в анодном пятне может достигать 10^6 Вт/см², а в свободной плазменной струе, истекающей в пространство, она несколько ниже – до 10^4 Вт/см²). Возможность и успешность применения плазменного источника (Рис. 2.3.4) для локального формирования стекломалевого покрытия на стальной подложке не вызывает сомнений [121], однако плазменный факел так или иначе будет искажать картину оплавления эмали и, следовательно, нежелателен в качестве экспериментального источника.

Технологический электронный луч (Рис. 2.3.5. (а)) приемлем по энергетическим параметрам, но для поставленной задачи абсолютно неудобен из-за размеров установок, вакуума и тормозного рентгеновского излучения.

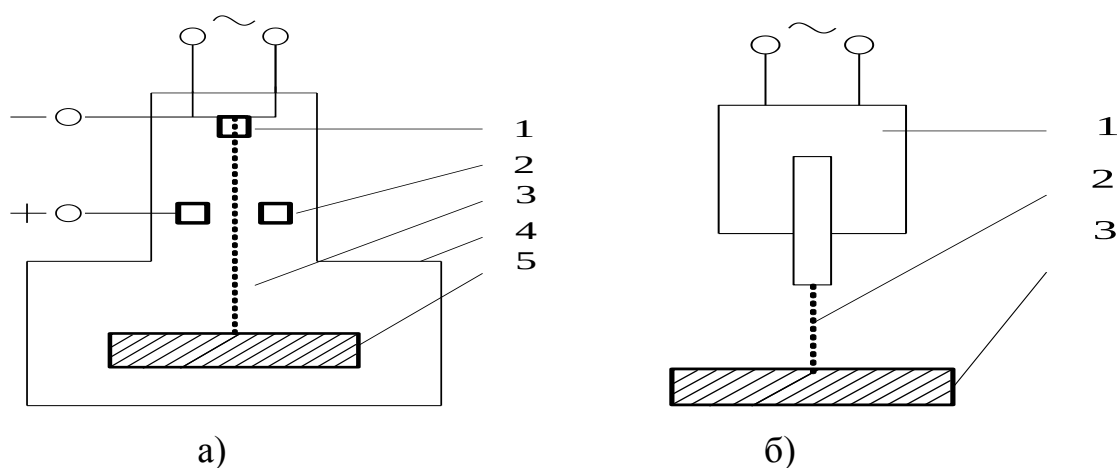


Рис. 2.3.5 (а)- технологический электронный луч. 1- катод, 2- анод, 3- электронный луч, 4- вакуумная камера, 5- обрабатываемый объект;

(б)- лазерный нагрев. 1- лазер, 2- луч, 3- обрабатываемый объект

Оставшиеся два варианта – представленный на рисунке 2.3.5(б) лазерный нагрев и сфокусированное световое излучение широкого спектрального диапазона (Рис. 2.3.6) наиболее приемлемы и удобны, как источники локального энергетического воздействия. Световые источники энергии имеют следующие преимущества перед другими методами обработки:

- 1) возможность обработки материалов независимо от их магнитных и электрических свойств;
- 2) бесконтактный дистанционный подвод энергии к материалу;
- 3) малая инерционность терморегулирования позволяет реализовать ускоренные режимы нагрева и охлаждения материалов;
- 4) широкий диапазон рабочих температур;
- 5) возможность осуществления бесконтейнерного процесса со свободными жидкими зонами;
- 6) технически простая организация визуального контроля тепловых режимов обработки материалов.

Есть даже примеры совместного использования этих источников (лазерного и светолучевого) в едином технологическом узле для одновременного совокупного воздействия на обрабатываемый объект [122].

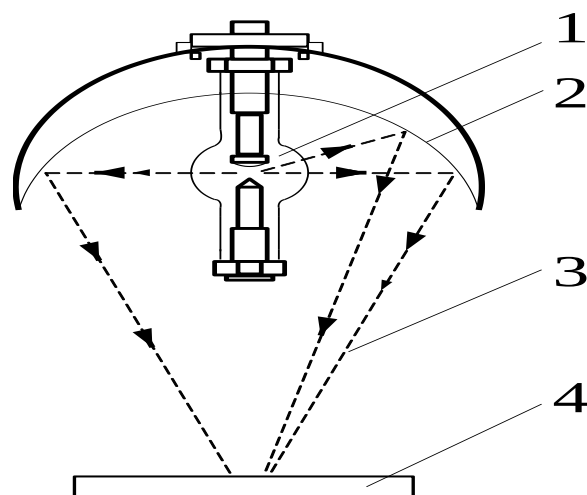


Рис. 2.3.6 Воздействие сфокусированным световым излучением широкого спектрального диапазона (сфокусированным излучением ксеноновых короткодуговых ламп высокого давления). 1- дуговой источник излучения (ксеноновая лампа), 2- эллиптический отражатель, 3- сфокусированное световое излучение широкого спектрального диапазона, 4- обрабатываемый объект

С помощью импульсно-периодического лазерного излучения возможно восстановление стеклоэмалевого покрытия на месте небольших ($1-3\text{мм}^2$) дефектов [1]. Сфокусированным излучением ксеноновых короткодуговых ламп высокого давления можно обеспечить достаточно мощное воздействие на гораздо большей площади.

КПД установок, использующих сфокусированное световое излучение широкого спектрального диапазона, существенно выше, чем КПД лазерных устройств.

Широкий и непрерывный спектр излучения дуговых источников тоже является преимуществом. И, наконец, стоимость эксплуатации установок с дуговыми источниками много ниже (1 Вт самого недорогого CO_2 лазера – 40-80 долларов, а 1 Вт энергии дуговых установок – 10-15 долларов [122]).

Таким образом, в качестве источника локального нагрева выбрано сфокусированное излучение ксеноновых короткодуговых ламп высокого давления.

2.4. Светолучевая установка СУМ-2 и экспериментальная полупромышленная импульсная светолучевая установка

Светолучевыми называют установки, в которых для нагрева мишени используется сфокусированное некогерентное световое излучение высокоинтенсивных источников, к которым относятся Солнце и электрическая дуга.

В отличие от солнечных печей, для фокусирования излучения дуговых источников используется эллиптический отражатель. Излучение источника, помещённого в одном фокусе отражающего эллипсоида, фокусируется на мишени, помещённой в другом фокусе. Поскольку реально используемые отражатели являются лишь частью эллипсоида – соответственно и фокусируется на мишени лишь часть излучения источника. Для повышения эффективности фокусировки используются усложнённые отражательные системы [129, 130]. В установках, задействованных в этой работе, использовался эллиптический отражатель с контротражателем (рис.2.4.1. а).

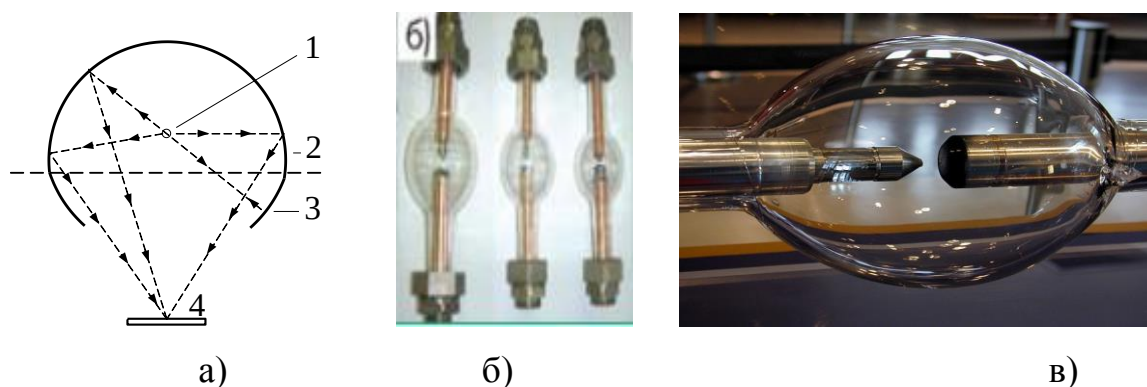


Рис. 2.4.1 Эллиптический отражатель (а). 1-дуга (ближний фокус эллиптического отражателя), 2- эллиптический отражатель, 3- контротражатель; 4- мишень (дальний фокус эллиптического отражателя)

(б) – ксеноновые водоохлаждаемые лампы высокого давления мощностью 10, 5, и 3 КВт;

(в) – колба ксеноновой лампы (в центре - вольфрамовые электроды и дуговой промежуток). В качестве источника излучения использовались ксеноновые водоохлаждаемые лампы высокого давления (ДКСШРБ) мощностью 10, 5, и 3 КВт (рис.2.4.1. б).

Дуговая ксеноновая лампа выполнена в виде шарового баллона из кварца, в котором расположены два вольфрамовых электрода (рис.2.4.1. в). Лампа заполнена ксеноном под давлением 0,4 - 1 МПа. При работе лампы давление в ней воз-

растает до 1 - 3 МПа, что приводит к сжатию дуги и формированию высококонцентрированного источника излучения.

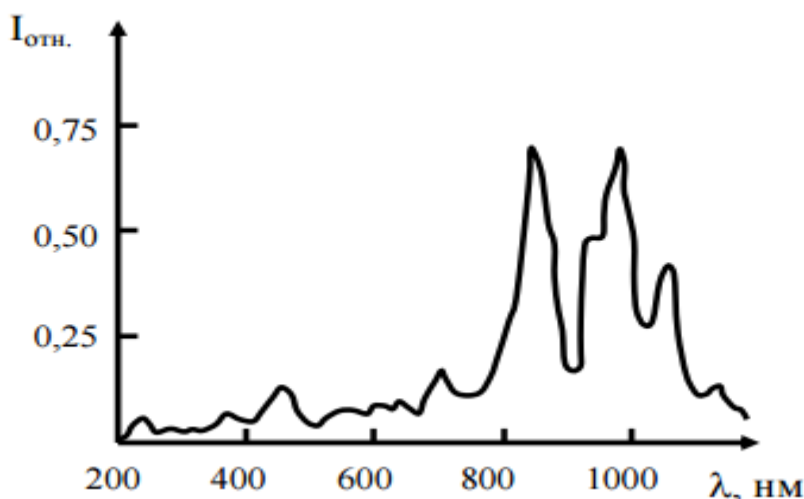


Рис. 2.4.2 Спектр излучения ксеноновых водоохлаждаемых ламп высокого давления [123]

Спектр излучения лежит в интервале длин волн 0,2...2,4 мкм. Часть электрической энергии (50...60%), подведенной к лампе, преобразуется разрядом в излучение, спектр которого состоит из 10% излучения ультрафиолетовой области, 35% — видимой области и 55% — инфракрасной. Такой спектр эффективен для нагрева, как металлов, так и оксидов (рис.2.4.2).

К сожалению, очень существенная часть излучения уходит на нагрев массивных водоохлаждаемых электродов, колбы ксеноновой лампы, теряется при фокусировке и, в результате, интегральная световая мощность, доведённая до мишени, составляет порядка 10 % расходуемой электрической мощности (паспортные данные установки СУМ-2).

2.4.1. Светолучевая установка СУМ-2

Установка СУМ-2 представляет собой генератор полихроматической некогерентной световой энергии с регулируемой мощностью до 0,6 кВт. Источником световой энергии является дуговая ксеноновая лампа (1) рисунка 2.4.3, помещённая в ближний фокус эллиптического отражателя (2) диаметром 400мм с межфо-

кусным расстоянием 300мм. Эллиптический отражатель дополнен контротрежателем (см. рис. 2.4.1.а), что повышает эффективность фокусировки.

Паспортный минимальный диаметр светового пучка в зоне наибольшей концентрации 2мм – т.е. опуская мишень (4) ниже плоскости минимального диаметра светового пучка (второго фокуса отражателя) можно менять диаметр светового пятна меняя соответственно плотность мощности воздействия. Паспортная максимальная плотность лучистого потока диаметром 2мм – $(5050 \pm 15) \text{ Вт/см}^2$. Реально отъюстировать систему фокусировки установки СУМ-2 до достижения минимального диаметра светового пучка 2мм практически невозможно. Достижимый минимальный диаметр 4-5мм.

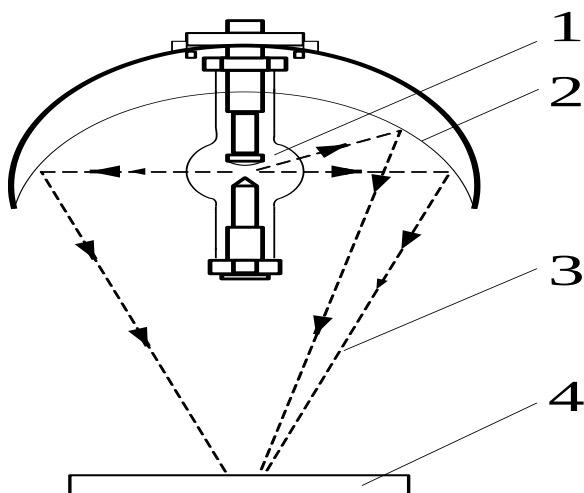


Рис. 2.4.3 Светолучевой модуль. 1- дуговой источник излучения (ксеноновая лампа), 2- эллиптический отражатель, 3- сфокусированное световое излучение широкого спектрального диапазона, 4- обрабатываемый объект

На рис. 2.4.4 представлена упрощённая электрическая схема светолучевой установки СУМ-2. Трёхфазный силовой трансформатор установки мощностью 10 кВт имеет три трёхфазных вторичных обмотки. Две силовых («звезда» и «треугольник») обеспечивают работу сильноточного «двенадцатифазного» выпрямителя 30 В (такое включение обмоток минимизирует пульсации тока дуги), третья-слаботочного выпрямителя вольтдобавки 60 В. К трёхфазному выпрямителю по-

следовательно подключены водоохлаждаемый шунт (2) запаралеленный с составным транзистором (4) и ксеноновая лампа, зашунтированная блоком поджига (5).

Работа светолучевой установки СУМ-2. При включении питания на лампу подаётся суммарное напряжение 90 В (30 В сильноточного «двенадцатифазного» выпрямителя, и 60 В вольтдобавки). Кнопкой «поджиг» к сети кратковременно подключается высоковольтный повышающий трансформатор (4 кВ) блока поджига (5). Блок поджига включается на 2-3 секунды (кнопкой «поджиг») во время запуска дугового разряда. Он обеспечивает подачу на дуговой промежуток лампы ионизирующего напряжения 27 кВ с частотой 1000 Гц. Тем самым инициируется дуговой разряд в ксеноновой лампе. Сразу после этого вольтдобавка отключается (контактами 1). Ток дуги регулируется потенциометром (3-«ток лампы»), который задаёт сопротивление составного транзистора (4).

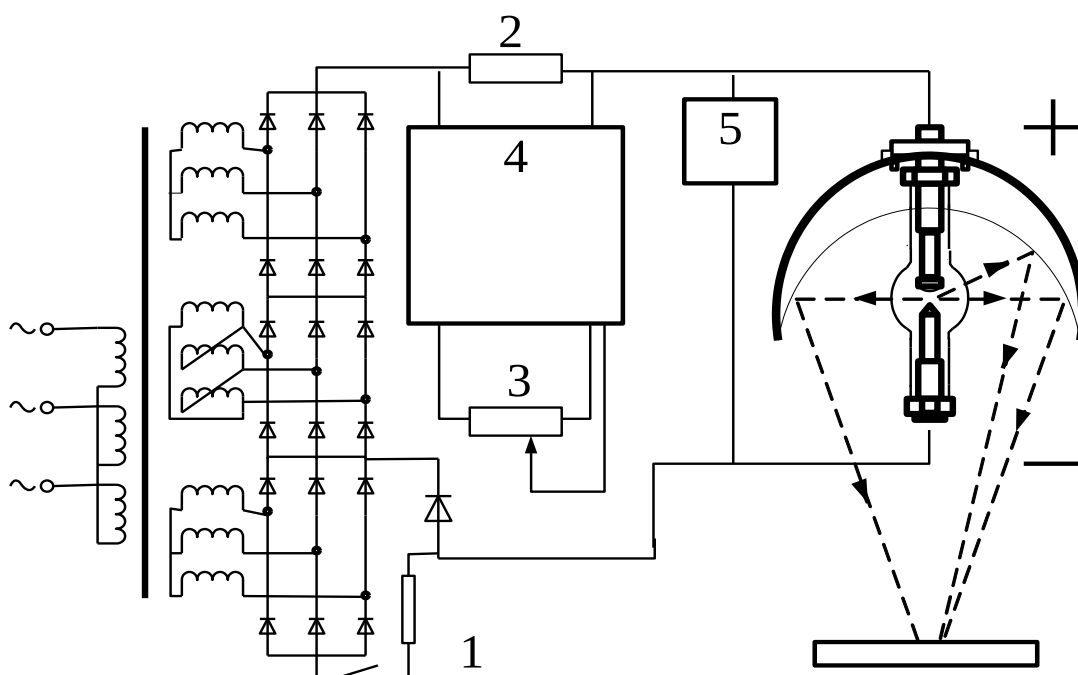


Рис. 2.4.4 Упрощённая электрическая схема светолучевой установки СУМ-2

1- вольтдобавка, 2- водоохлаждаемый шунт, 3- регулировка тока дуги ксеноновой лампы, 4- составной транзистор (80 транзисторов П210А на водоохлаждаемых радиаторах), 5- высокочастотный блок поджига

Ток лампы меняется в пределах 25 – 150 А (лампа 3 кВт) и 25(30) – 200 А при использовании лампы 5 кВт.

Ресурс ксеноновой лампы – 200-250 часов (при щадящих режимах работы).

Расход воды на охлаждение электродов лампы – 15 л/мин.

Также необходима приточно-вытяжная вентиляция из-за сильного озонирования воздуха ультрафиолетовым излучением лампы.

Интегральная световая мощность, доведённая до мишени (P), составляет порядка 10 % расходуемой электрической мощности (паспортные данные установки СУМ-2). То есть:

$$P \approx 0,1 I_L U_L V_T,$$

поскольку напряжение на лампе (U_L) составляет 30 В

$$P \approx 3I_L V_T,$$

А плотность мощности, доведённой до мишени световой энергии (q_0)

$$q_0 = 12 I_L / \pi d^2,$$

где d – диаметр светового пятна на мишени (см).

Реально достижимый минимальный диаметр светового пятна – 0,5 см. Следовательно максимально достижимая плотность мощности, доведённой до мишени световой энергии (q_0) для установки СУМ-2

$$q_0 = 3200 \text{ Вт/см}^2$$

А при диаметре светового пятна на мишени 1 см и максимальном токе лампы:

$$q_0 = 800 \text{ Вт/см}^2.$$

Таким образом, светолучевая установка СУМ-2 является генератором полихроматического излучения (солнечного спектра) и позволяет осуществлять светолучевое воздействие на мишень с плавно регулируемой плотностью мощности светового потока (q_0) до 3000 Вт/см².

2.4.2. Экспериментальный стенд на базе установки СУМ –2, для исследования импульсного нагрева стеклоэмалевых покрытий некогерентным светом

Для того чтобы исследовать импульсный нагрев стеклоэмалевых покрытий некогерентным светом светолучевая установка СУМ-2 была оснащена электромеханическим модулятором света, который позволял преобразовывать постоянный световой поток в импульсный с той же плотностью мощности (в импульсе) и со-

ответствующим уменьшением интегральной мощности воздействия светового потока. Уменьшение интегральной мощности воздействия светового потока определяется соотношением длительности сформированных импульсов (τ) и периодом следования (T).

Электромеханический модулятор состоит из сменной модулирующей диафрагмы и маломощного двигателя. Модулирующей диафрагмой являлся тонкий металлический диск с центросимметрично вырезанными секторами. Соответственно за один оборот диска формировалось два импульса. Модулирующие диафрагмы обеспечивали импульсы с $\tau = 0,5, 0,3$ и $0,25$ Т. Модулятор позволил формировать импульсы: $\tau = 0,1 - 0,05$ с, $f = 1-10$ Гц (при 0,5-5 оборотах в секунду).

Экспериментальное исследование импульсного режима воздействия с помощью электромеханического модулятора позволило подтвердить преимущества импульсного нагрева и необходимость создания специального оборудования.

2.4.3. Экспериментальная полупромышленная импульсная светолучевая установка

Ксеноновая дуговая лампа, используемая в данной работе в качестве дугового источника, не позволяет реализовать импульсный режим с полным прерыванием свечения между импульсами. Для уверенного горения дуги необходима постоянная составляющая тока, на фоне которой в цепи лампы могут быть инициированы импульсы мощного тока в достаточно широком диапазоне амплитуд тока в импульсе, длительности и частоты следования импульсов тока. Световой поток, генерируемый дуговым источником, прямо пропорционален силе тока. Таким образом, в разработанной нами установке реализован пульсирующий режим светового потока.

С целью упрощения устройства силовой части установки для управления током лампы был выбран конструктивный принцип «управления по входу», в этом случае ток через лампу управляется изменением тока в цепи первичной обмотки силового трёхфазного трансформатора. Дополнительным преимуществом этого технического решения, как выяснилось, является уверенный запуск процесса горения дуги в ксеноновой лампе и малая величина минимального тока уве-

ренного горения дуги – 5-10 А (На серийной СУМ-2 - 15-25 А, кроме того, лампы, которые не удавалось запустить на СУМ-2, часто работали на нашей установке). Ток в цепи первичной обмотки силового трансформатора более чем в десять раз меньше, чем ток лампы. Это позволяет использовать балластные сопротивления воздушного охлаждения из нихромовой проволоки, намотанные на керамических трубках (блоки 2 и 3 рис.2.4.5).

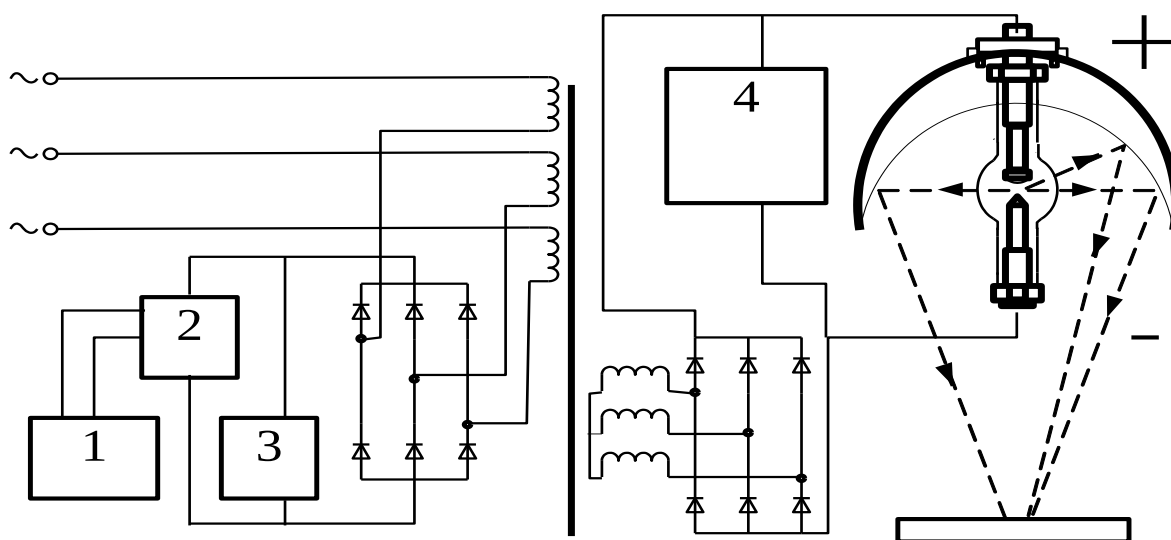


Рис. 2.4.5 Упрощённая электрическая схема экспериментальной полупромышленной импульсной светолучевой установки

1- устройство управления частотой и длительностью импульса, 2- набор балластных сопротивлений, определяющих силу тока в импульсе (включаются в цепь на время импульса маслопогруженным коммутатором), 3- набор балластных сопротивлений, определяющих силу тока дуги ксеноновой лампы в отсутствии импульса (темновой ток), 4- высокочастотный блок поджига.

Питание импульсной светолучевой установки обеспечивает Трёхфазный силовой трансформатор установки мощностью 15 кВт. Вторичные обмотки, соединённые «звездой», нагружены трёхфазным выпрямителем, в диагональ которого подключена ксеноновая лампа, зашунтированная блоком поджига (4).

Первичные обмотки силового трансформатора включены «звездой», но через трёхфазный выпрямитель, в диагональ которого подключены блоки балластных сопротивлений 3 и 4.

Блок 3 постоянно включен в диагональ моста и его сопротивление определяет величину постоянной составляющей тока лампы. Он представляет собой набор балластных сопротивлений воздушного охлаждения из нихромовой проволоки, различные варианты включений которых обеспечивают ступенчатое регулирование темнового тока лампы от 5 до 300 А.

Блок 4 имеет аналогичное устройство (его более мощные резисторы позволяют ступенчато менять ток лампы от 50 до 750 А), но включен в диагональ моста через нормально разомкнутые контакты маслопогруженных коммутаторов. Обмотки коммутаторов подключены к устройству управления (1), задающее частоту, длительность и количество мощных импульсов тока (на фоне темнового тока) лампы.

Высокочастотный блок поджига и светолучевой модуль (лампа, отражатель, кожух) устроены так же, как в установке СУМ-2.

Работа импульсной светолучевой установки. При включении питания в отсутствие тока лампы ток в первичной обмотке силового трансформатора минимален, падение напряжения на балластном сопротивлении в диагонали моста минимально и на первичную обмотку приходятся почти полные 380 В. Соответственно на лампу подаётся максимальное вторичное напряжение – порядка 130 В. При включении блока поджига (4) лампа зажигается мгновенно и очень мягко, так как наличие балластного сопротивления в цепи первичной обмотки силового трансформатора формирует крутопадающую вольт-амперную характеристику силового блока питания установки.

Блоком 3 регулируется постоянная составляющая тока лампы. Блоком 2 регулируется уровень тока в импульсе. Устройство управления позволяет оператору управлять количеством, длительностью и частотой повторения мощных импульсов тока лампы и, тем самым, пульсирующим потоком световой энергии, воздействующим на обрабатываемый объект. В качестве дугового источника излучения использовались водоохлаждаемые ксеноновые короткодуговые лампы ДСКШРБ-5000 и ДСКШРБ-10000. В окончательном варианте установки был применён за-

мкнутый контур охлаждения дистиллированной водой (это упрощает зажигание дуги и существенно увеличивает срок работы лампы).

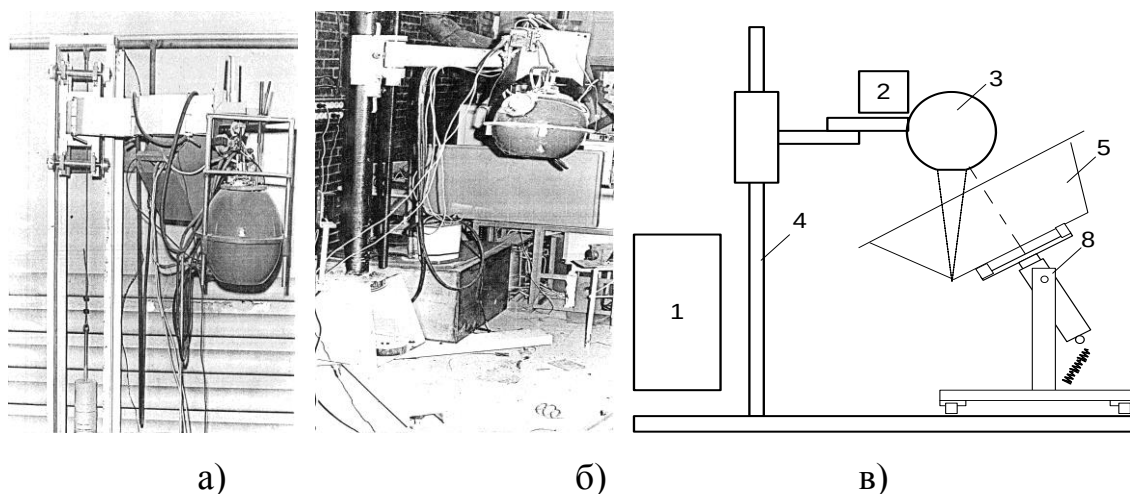


Рис. 2.4.6 Светолучевой модуль, смонтированный на манипуляторе, спроектированном и изготовленном в РИТЦ – а, и (б) – на колонне сварочного полуавтомата типа «Т-31021». (в) – схематический внешний вид установки для импульсно-периодического воздействия сфокусированным излучением дугового источника. Установка содержит: импульсный (пульсирующий) источник питания (1), генератор лучистой энергии (3), блок поджига (2) колонну сварочного полуавтомата типа «Т-31021» (4), поворотную тележку(8) на которой крепится ванна (5).или другой объект воздействия

Механическая часть установки предназначена для фокусирования оптического луча на нужном участке обрабатываемого объекта. Генератор лучистой энергии перемещается при помощи стандартной колонны Т- 13021, имеющей две степени свободы (рис. 2.4.6. б), либо с помощью ручного манипулятора конструкции РИТЦ (рис. 2.4.6. а). Также необходима приточно-вытяжная вентиляция из-за сильного озонирования воздуха ультрафиолетовым излучением.

2.4.4. Расчетные значения импульсной плотности мощности светового потока, генерируемого установкой для импульсно-периодического воздействия сфокусированным излучением дугового источника

С учётом 10% эффективности преобразования электрической энергии в световую плотность мощности, доведённой до мишени световой энергии определяется формулой

$$q = 0,4 \frac{U \times I}{\pi \times D^2} = 12 \frac{I}{\pi \times D^2} \quad (2.4.1)$$

I-ток в цепи лампы, D- диаметр светового пятна.

В таблицах 2.4.1 представлены значения расчетной плотности мощности светового потока в зависимости от амплитуды тока в импульсе и диаметра светового пятна.

Таблицы 2.4.1 Расчетная плотность мощности светового потока

Ток, А	D-диаметр светового пятна, см				
	0,3	0,4	0,6	1	1,5
	q – плотность мощности, Вт/см ²				
50	2100	1150	535	190	85
100	4200	2300	1070	380	170
200	8400	4700	2140	760	340
300	12600	6900	3200	1140	510
400	16800	9200	4280	1520	680
500	21000	11500	5350	1900	850
600	25200	13800	6400	2280	1020
700	29400	16100	7470	2660	1190
800	33600	18400	8540	3040	1360

Ток , А	D-диаметр светового пятна, см				
	2	2,5	3	4	5
	q – плотность мощности, Вт/см ²				
50	47	30	21	12,5	7,6
100	94	60	42	25	15
200	188	120	84	50	30
300	282	180	126	75	45
400	376	240	168	100	60
500	470	300	210	125	75
600	564	360	252	150	90
700	618	420	294	175	105
800	712	480	336	200	120

При минимальной площади воздействия плотность мощности светового потока, генерируемого установкой, максимальна и составляет почти 35 КВт/см², или 3,5*10³ Вт/см². Следует подчеркнуть, что этот уровень плотности мощности достижим только в импульсном режиме, при коэффициенте заполнения не более 25% и при использовании ДСКШРБ-10000.

На постоянном токе плотность мощности светового потока может составить 12 КВт/см².

Таким образом установка является ступенчато регулируемым генератором мощного пульсирующего полихроматического излучения (солнечного спектра) и позволяет осуществлять светолучевое воздействие на мишень пульсирующим потоком энергии с плотностью мощности светового потока в импульсе (q₀) до 35 КВт/см².

2.5. Методы исследования порошков фритт и эмалированных стальных образцов

Стойкость к теплосменам. В качестве основной методики определения и сравнения качества эмалированных стальных образцов была выбрана методика определения термостойкости покрытия, как легко реализуемая, наглядная и информативная.

Термостойкость покрытия зависит от соотношения термомеханических и теплофизических свойств эмалевого покрытия и металла, толщины слоя покрытия, адгезии слоя покрытия к металлу – то есть является характеристикой, комплексно характеризующей качество системы эмаль-металл [131].

Термостойкость покрытия определяли методом теплосмен в режиме 20 – 200 – 20 градусов (нагрев до 200 градусов – резкое охлаждение в воде комнатной температуры). При испытании фиксировалось количество теплосмен без повреждения покрытия для конкретного образца.

Метод теплосмен позволяет выявить локальные термонапряжения и неоднородности адгезии покрытия, что особенно важно для отработки технологии и оценки качества светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевых покрытий.

Измерение микротвёрдости покрытий (Н) эмалированных образцов проводились по известной методике – вдавливанием в течение 10 секунд при нагрузке в 50 Н в поверхность исследуемого образца пирамиды индентора (алмазной пирамиды Виккерса), размер диагонали получившегося отпечатка определяет значение микротвёрдости покрытия. Использовался микротвердомер ПМТ-3 (ЛОМО, Россия). Операция для одного образца проводилась не менее двадцати раз, погрешность не превышала 10%.

Химическая стойкость стеклоэмалевых покрытий стальных образцов, полученных светолучевым воздействием и традиционным печным отжигом, а также образцов покрытий с ремонтными участками проводилась по стандартной методике по ОСТ 26-01-1255-76 [132].

ИК-спектры отражения эмалевых покрытий снимали на спектрофотометре Specorol-11.

Рентгенофазовый анализ порошков фритт и эмалированных стальных образцов проводился на рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Швейцария), так как предметный столик этого прибора остается неподвижным при сканировании и находится в горизонтальном положении, есть возможность анализировать как покрытия на стальных образцах, так и непрессованные порошки.

Исследование микроструктуры поверхности эмалированных стальных образцов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM 1000. Сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM 1000 предназначен для исследования морфологии и химического состава поверхности твёрдых образцов. Степень увеличения от 20 до 10000. Максимальная просматриваемая область: 3,5мм (квадратная).

Поверхностное натяжение стеклоэмалей под действием светолучевого нагрева определяли методом свободно падающих капель при нагревании стержней тянутых из расплава эмали диаметром 1,5-1,8 мм [135]. Расчет вели по формуле;

$$\sigma = \left(\frac{mg}{\pi D_0} \right) \left(1 + \frac{D_0}{D_{\text{нз}}} \right), \quad (2.5.1)$$

где m – масса капли, D_0 – диаметр палочки, $D_{\text{ср}}$ – средний диаметр капли, g – ускорение силы тяжести.

2.6. Методика светолучевого воздействия. Структурно-методологическая схема работы

В соответствии с ранее сформулированными задачами работы, на начальном этапе предполагалось исследовать возможность получения качественного стеклоэмалевого покрытия на различных режимах светолучевого воздействия, выявить особенности и оптимальные параметры процесса. Для этого из стали 08КП толщиной 0,8 и 1мм нами изготавливались подложки размерами 100 на 100мм, 60 на 60мм, 30 на 20мм. После абразивной обработки с обеих сторон подложки обезжиривались спиртом и термическим отжигом.

Нанесение эмалей на образец производилось в основном сухими способами: напудриванием через сито (и на холодный, а чаще на горячий после термообез-

жирования); напудриванием погружением горячего образца в пудру фритты (с удалением излишков порошка двукратным ударным встряхиванием); серия подложек 100 на 100мм была покрыта электростатическим нанесением (POESTA – Powder electrostatic application)

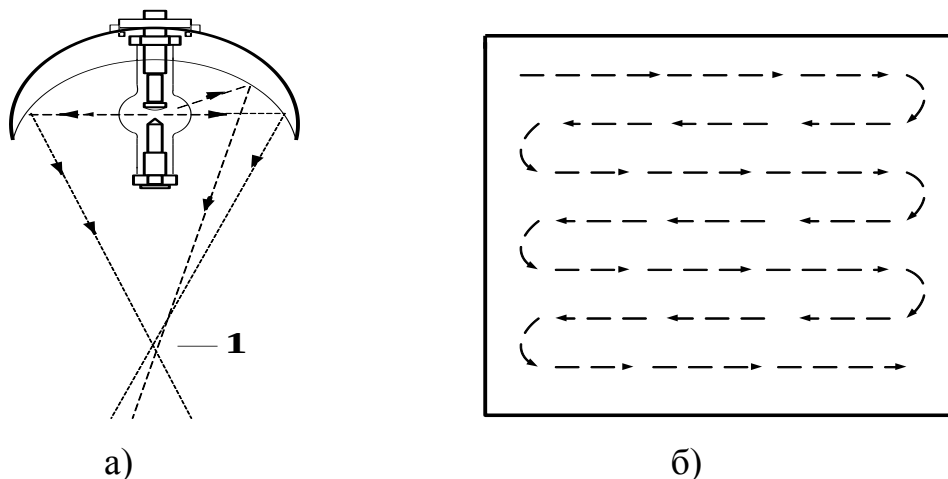


Рис. 2.6.1 Область наибольшей концентрации световой мощности – 1(а) и схема сканирования светового пятна при обработке подложки – (б)



Рис. 2.6.2 Структурно-методическая схема работы

Нанесённое на подложки покрытие на различных режимах воздействия оплавлялось сканированием в области наибольшей концентрации световой мощности установки СУМ-2 (рис.2.6.1.(б) – схема сканирования и (а) – область наибольшей концентрации световой мощности). Печной обжиг проводился в ка-

мерной печи при температуре 860 °С по схеме: двухминутный обезжиривающий обжиг – напудривание через сито на горячую подложку – десятиминутный обжиг покрытия – повторное напудривание – окончательный десятиминутный обжиг – остывание образца вне печи.

При исследовании светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевых покрытий использовались как эмалированные печным обжигом подложки, изготовленные нами, так и предоставленные НИИ Эмальхиммаш (г. Полтава) эталонные образцы эмалевого покрытия УЭС-300 и УЭС-200 на подложках толщиной 4мм.

Дефект имитировался абразивным удалением слоя эмали до металла на области диаметром до 10-20 мм.

Исследование исходных порошков фритт и сравнение стеклоэмалевых покрытий стальных образцов, полученных светолучевым воздействием и традиционным печным отжигом, оценка качества светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевых покрытий проводилось согласно структурно-методической схеме работы, представленной на рис.2.6.2.

2.5. Выводы

Методология диссертационного исследования состояла в сравнении свойств покрытий полученных светолучевым оплавлением и традиционным нагревом в печах сопротивления. Использовались методы исследования микроструктуры поверхности, РФА, ИК-спектроскопия и методики исследования химстойкости, микротвёрдости, стойкости к теплосменам

Совокупность использованных экспериментальных методов и аналитического оборудования позволяет провести комплексное исследование и сравнение стеклоэмалевых покрытий стальных образцов, полученных светолучевым воздействием и традиционным печным обжигом и оценить качество светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевых покрытий.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛОЭМАЛЯХ ПРИ СВЕТОЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Нагрев вещества осуществляется путём передачи каким либо образом дополнительной энергии молекулам этого вещества.

Принято различать наличие трех видов внутренней энергии молекул: энергии электронов, энергии колебания атомов в молекуле относительно некоторого положения равновесия и энергии вращения (или вращательных колебаний) всей молекулы, подобно волчку, вокруг своей собственной оси. Если ограничиться радиационным механизмом теплопередачи, то есть нагревом излучением, то на молекулярном уровне можно утверждать, что накачка энергии электронов осуществляется ультрафиолетовым и видимым излучением. Кванты ИК-излучения ответственны за увеличение энергии колебания атомов в молекуле. Микроволновое и дальнейшее ИК-излучение соответствует вращательным уровням энергии молекулы. Следовательно, при воздействии на вещество полихроматическим излучением солнечного спектра осуществляется накачка внутренней энергии молекул вещества по всем трём рассмотренным уровням.

Особенностью светолучевого нагрева (и лазерного, и сфокусированным излучением ксеноновых дуговых ламп) является локальный и векторный характер энергетического воздействия и, как следствие, большие температурные градиенты в обрабатываемом объекте.

При традиционном (печном) эмалировании энергия поступает на всю поверхность эмалируемого изделия одновременно. Часть энергии передаётся эмалируемому изделию конвективным воздействием атмосферы печи. Однако преобладает механизм радиационного нагрева мощным потоком ИК-излучения от источника с относительно невысокой температурой (температурой эмалирования данной эмали). То есть высокоэнергетические уровни накачки внутренней энергии молекул существенно не задействованы. Интенсивность накачки энергии снижается по мере увеличения температуры эмалируемого изделия. То есть нагрев идёт до строго контролируемой температуры (что гарантирует сохранение стехиомет-

рического состава оплавленной оксидной композиции), но относительно медленно.

Таким образом, процесс энергопередачи при печном и светолучевом обжиге стеклоэмалевого покрытия, по сути, одинаков (радиационный теплообмен), но для светолучевого нагрева характерна большая динамичность (за счёт существенной ультрафиолетовой доли спектра вводимой энергии), локальность воздействия и градиентный характер распределения температуры в эмалируемом объекте.

3.1. Поглощение световой энергии системой эмаль-металл и спектральные характеристики коэффициента отражения исследуемых эмалей

Эмалированный металл во взаимодействии с электромагнитным световым излучением представляет собой плоскостойкую систему диэлектрик-проводник. Верхний слой (стекло) оптически прозрачен в сравнении с металлами, которые непрозрачны уже при микронной толщине. Известно, что поглощение света в диэлектриках, а, следовательно, и в эмалях имеет резонансный характер, и непрозрачность эмалей, исследуемых в этой работе, обуславливается в большей степени рассеянием и переотражением на оптических неоднородностях, чем поглощением. На рис. 3.1 представлены измеренные зависимости коэффициентов отражения видимого света исследуемых эмалей.

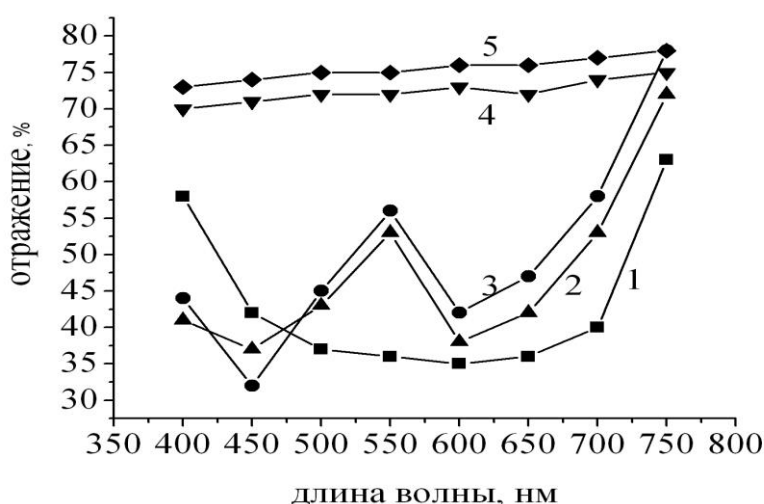


Рис.3.1 Отражение света стеклоэмалевыми покрытиями в видимой части спектра. 1 – эмаль №261, 2 – УЭС-300, 3 – УЭС-200, 4 – ТК-17(после длительной эксплуатации), 5 – ТК-17(после нанесения)

Можно утверждать, что доля светолучевой энергии, прошедшая границу воздух-эмаль, полностью поглощается системой эмаль-металл. Поскольку рассматривается эмалирование чёрных металлов – малоуглеродистых сталей и чугуна и, кроме того, пограничный слой эмаль-металл из-за механически и химически обусловленной шероховатости подразумевает полное поглощение дошедшей до него электромагнитной энергии.

Графики, представленные на рис.3.1, характеризуют взаимодействие исследуемых покрытий с излучением видимой части спектра. Энергетически она составляет 35% излучения ксеноновой лампы (10% – ультрафиолет и 55% – ИК), они дают основание утверждать, что для расплавления ТК-17 требуется большая плотность мощности воздействия, чем для эмалей №261, УЭС-200 и УЭС-300, которые более чувствительны к излучению ксеноновой лампы.

Известно, что высокому коэффициенту отражения соответствует сильное поглощение, соответственно рис.3.1 позволяет предположить, что для 65% неотражённой световой энергии будет характерно сильное (приповерхностное) поглощение в слое эмали. То есть для видимого диапазона (400-750нм) поглощение в эмали описывается выражением (3.1):

$$P(z) = P_0 \cdot (1 - R) \cdot \exp(-k \cdot z) \quad (3.1)$$

(закон Бугера-Ламберта-Бера), а для ИК (760 - 1500 нм) и ультрафиолета (5-400 нм) применимо упрощение для чисто поверхностного источника:

$$P(0) = P_0 \cdot (1 - R) \quad (3.2)$$

где P_0 – падающий по оси z поток световой мощности, $z=0$ – поверхность эмаль-воздух, R – коэффициент отражения, k – коэффициент поглощения, численно равный величине, обратной толщине слоя (эмали), при прохождении которого свет ослабляется в e раз.

Энергия, дошедшая до поверхности металла, поглощается в переходном слое эмаль-металл.

Также графики 3.1 позволяют судить о численном значении интегрального коэффициента отражения (R) исследуемых эмалей.

3.2. Поверхностное натяжение исследуемых эмалей при светолучевом оплавлении

Поверхностное натяжение эмалей наряду с вязкостью и ТКЛР является важнейшим технологическим параметром эмалей. Считается, что для успешного эмалирования поверхностные натяжения эмалей при температурах близких к температуре обжига (750-1050°C) должны быть не более 230-340 дин/см (мН/м).

Известно, что при уменьшении поверхностного натяжения улучшается смачиваемость окисленной поверхности металла расплавом эмали, облегчается выход газовых пузырей из расплава, повышается адгезия покрытия. То есть уменьшение поверхностного натяжения расплава способствует получению качественного бездефектного покрытия.

3.2.1 Примерный расчёт коэффициента поверхностного натяжения эмалей по А.Аппену [15]

Таблица 3.2.1 Данные для расчёта коэффициента поверхностного натяжения эмалей по Аппену [15]

Оксид	Мол-й вес	σ_i , дин/см (мН/м)	№261		УЭС-200		УЭС-300	
			мас. %	мол. доли	мас. %	мол. доли	мас. %	мол. доли
SiO ₂	60,06	290	64,00	1,065	62	1,032	62	1,032
CaO	56,1	430	4,00	0,071	2,28	0,041	2,28	0,041
B ₂ O ₃	69,6	-	2,0	0,029	2,0	0,029	2,0	0,029
K ₂ O	94,2	-	1,00	0,011	4,38	0,046	4,38	0,046
Na ₂ O	62,0	295	14,00	0,226	13,34	0,215	13,34	0,215
Li ₂ O	29,9	450	5,0	0,172	4,0	0,133	4,0	0,133
TiO ₂	79,9	250	1,0	0,012	-	-	-	-
ZrO ₂	123,2	350	3,0	0,024	9,5	0,077	8,0	0,064
CrO ₃	97	-	5,0	0,057	2,2	0,023	-	-
CoO	74,9	430	-	-	0,30	0,004	4,0	0,053
Na ₂ SiF ₆	60,06	-	1,00	0,005	-	-	-	-

Для определения поверхностного натяжения силикатных расплавов пользуются экспериментальными и расчётными методами.

Вопреки наличию в составах исследуемых эмалей оксида бора попытаемся оценить величину поверхностного натяжения по методике А.А. Аппена:

$$\sigma_{\text{YIAEE}} = \frac{\sum \sigma_i \cdot \gamma_i}{\sum \gamma_i}, \quad (3.3)$$

где σ_i – парциальные коэффициенты поверхностного натяжения оксидов в расплаве при температуре 1300°C (по А.А. Аппену), γ_i – мольная доля оксида.

Данные для расчёта по А.А. Аппену приведены в таблице 3.1, которая показывает, что расчёт может быть проведён для следующих упрощённых вариантов составов (в молярных долях). Эмаль №261(упрощённый состав): Li₂O 0,172; Na₂O 0,0226; CaO 0,071; TiO₂ 0,012; ZrO₂ 0,024; SiO₂ 1,064.

$\sum \sigma_i \gamma_i(261\text{упр.})=494$, $\sum \gamma_i(261\text{упр.})=1,57$, соответственно:

$\sigma(261\text{упр.}1300^\circ\text{C})=314$ мН/м.

Известно, что при повышении температуры на 100°C поверхностное натяжение уменьшается на 1%, следовательно:

$\sigma(261\text{упр.}900^\circ\text{C})=302$ мН/м.

Эмаль УЭС-200(упрощённый состав): Li₂O 0,133; Na₂O 0,215; CaO 0,041; CoO 0,004; ZrO₂ 0,064; SiO₂ 1,032.

$\sum \sigma_i \gamma_i(200\text{упр.})=468$, $\sum \gamma_i(200\text{упр.})=1,502$, соответственно:

$\sigma(200\text{упр.}1300^\circ\text{C})=311$ мН/м,

$\sigma(200\text{упр.}900^\circ\text{C})=299$ мН/м.

Для эмали УЭС-300 упрощённый состав: Li₂O 0,133; Na₂O 0,215; CaO 0,041; CoO 0,053; ZrO₂ 0,077; SiO₂ 1,032;

$\sum \sigma_i \gamma_i(300\text{упр.})=485$, $\sum \gamma_i(300\text{упр.})=1,619$, соответственно:

$\sigma(300\text{упр.}1300^\circ\text{C})=299,6$ мН/м,

$\sigma(300\text{упр.}900^\circ\text{C})=288$ мН/м.

Таким образом приблизительно рассчитанные коэффициенты поверхностного натяжения эмалей по Аппену для температуры 900°C составили:

$\sigma_{\text{№261}} \approx 302$ мН/м, $\sigma_{\text{УЭС-200}} \approx 299$ мН/м, $\sigma_{\text{УЭС-300}} \approx 288$ мН/м.

Что соответствует рекомендуемому диапазону (200-300 мН/м).

3.2.2. Расчёт коэффициента поверхностного натяжения эмалей по А. Дитцелю

Практически полный набор парциальных коэффициентов для расчёта находится у А. Дитцеля [23], отсутствует только коэффициент для Na_2SiF_6 но имеется для NaF , который и будет использован.

Таблица 3.2.2 Данные для расчёта коэффициента поверхностного натяжения эмалей по Дитцелю (900°C) [23]

Оксид	σ_i , Аппен (мН/м)	σ_i , Дитцель (мН/м)	№261		УЭС-200		УЭС-300	
			мас. %	$c_i \cdot \sigma_i$, Дит.	мас. %	$c_i \cdot \sigma_i$, Дит.	мас. %	$c_i \cdot \sigma_i$, Дит.
SiO_2	290	340	64,00	217	62	211	62	211
CaO	430	480	4,00	19	2,28	11	2,28	11
B_2O_3	-	80	2,0	1	2,0	1	2,0	1
K_2O	-	10	1,00	0,1	4,38	0,43	4,38	0,43
Na_2O	295	150	14,00	21	13,34	19,5	13,34	19,5
Li_2O	450	460	5,0	23	4,0	18,5	4,0	18,5
TiO_2	250	250	1,0	2,5	-		-	
ZrO_2	350	410	3,0	10,5	9,5	39	8,0	33
CrO_3	-	-590	5,0	-29,5	2,2	-13	-	-
CoO	430	450	-		0,30	1,5	4,0	18
Na_2SiF_6		130	1,00	1	-	-	-	-
			$\sum c_i \cdot \sigma_i$	265,5	$\sum c_i \cdot \sigma_i$	289	$\sum c_i \cdot \sigma_i$	312

Формула для расчёта коэффициента поверхностного натяжения эмалей по Дитцелю: $\sigma_{\text{Эмали}} = \sum c_i \cdot \sigma_i$, где c_i – массовая доля компонента, σ_i – парциальный коэффициент по Дитцелю.

Таким образом, этот расчёт даёт более близкий к истине результат (так как по сравнению с эмалями УЭС200 и УЭС300, эмаль №261 оплавляется существенно быстрее как в печи, так и лучевым нагревом):

$$\sigma_{\text{№261}, 900^\circ\text{C}} = 265,5 \text{ мН/м}$$

$$\sigma_{\text{УЭС200}, 900^\circ\text{C}} = 289 \text{ мН/м}$$

$$\sigma_{\text{УЭС300}, 900^\circ\text{C}} = 312 \text{ мН/м}$$

3.2.3. Экспериментальное определение коэффициента поверхностного натяжения эмалей в зависимости от плотности мощности светового потока

Определение поверхностного натяжения стеклоэмалей под действием светового нагрева методом свободно падающих капель возможно вследствие специфической особенности реальной оптической схемы фокусировки излучения ксеноновых дуговых ламп, а именно из-за наличия теневого конуса под нижним электродом лампы (рис.3.2.1а). Высота его составляет около 9 см, что позволяет разместить в нём вертикально ориентированный эмалевый стержень и постепенно вдвигать его в область наибольшей концентрации светового излучения (1). По мере формирования капли стержень опускается так, чтобы капля и ближняя к ней часть стержня не поднялись в теновой конус (2).

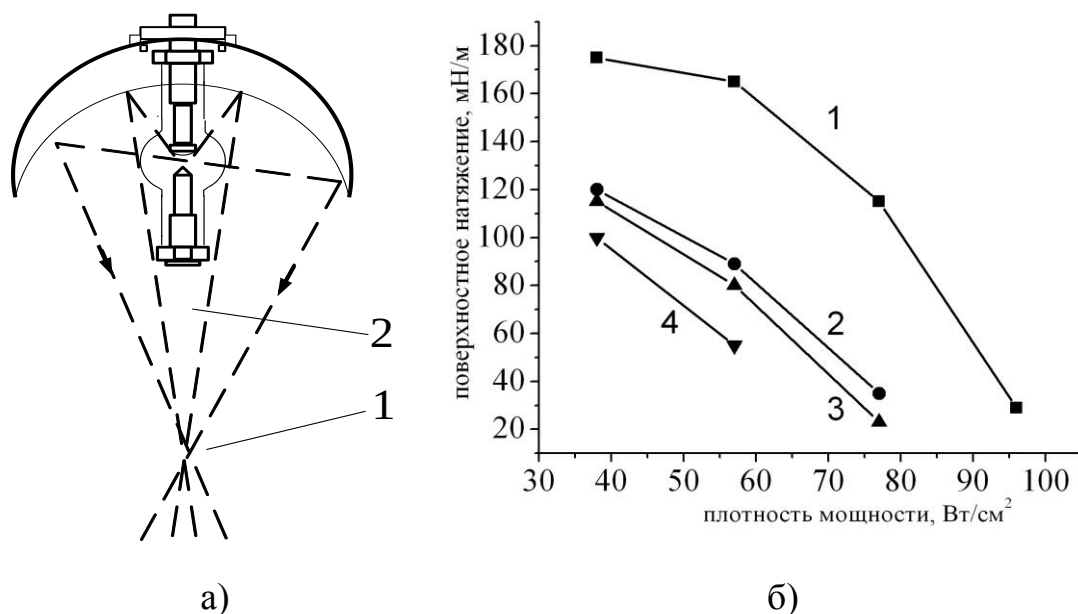


Рис.3.2.1(а) – оптическая схема фокусировки излучения ксеноновых дуговых ламп. 1 – область наибольшей концентрации светового излучения, 2 – теновой конус; (б) – результаты экспериментов по определению зависимости коэффициента поверхностного натяжения эмалей от плотности мощности воздействующего светового потока. 1 – ТК-17, 2 – УЭС-300, 3 – УЭС-200 и 4 – эмаль №261

Падающие капли, пролетев примерно метр по воздуху, попадали в ёмкость с водой. И далее по методике [135].

В процессе эксперимента диаметр светового пятна (1 на рис.3.2.1а) поддерживался равным одному сантиметру. Для каждой эмали проводились замеры при токах лампы 10, 15, 20 и 25 А.

Результаты эксперимента представлены на рис.3.2.1(б).

3.2.4. Расчётные и экспериментальные значения поверхностного натяжения эмалей

Таблица 3.2.3 Соотношение расчётных и экспериментальных коэффициентов поверхностного натяжения эмалей

Эмаль	$\sigma_{\text{Расчёт, 900}^\circ\text{C}}$ по Дитцелю	$q(\approx 38 \text{ Вт/см}^2)$		$q(\approx 57 \text{ Вт/см}^2)$		$q(\approx 77 \text{ Вт/см}^2)$	
		$\sigma_{\text{Эксп.}}$	$\sigma_{\text{Расчёт}}/\sigma_{\text{Эксп.}}$	$\sigma_{\text{Эксп.}}$	$\sigma_{\text{Расчёт}}/\sigma_{\text{Эксп.}}$	$\sigma_{\text{Эксп.}}$	$\sigma_{\text{Расчёт}}/\sigma_{\text{Эксп.}}$
№261	265,5 мН/м	96	2,7	55	4,8	-	-
УЭС-200	289 мН/м	115	2,5	80	3,6	28	10,3
УЭС-300	312 мН/м	120	2,6	89	3,5	35	8,9

Данные таблицы показывают, что при плотности мощности светового воздействия 38 Вт/см^2 величина коэффициента поверхностного натяжения эмалей в 2,5-2,7 раза меньше, чем при 900°C печного обжига, а при 77 Вт/см^2 соотношение увеличивается до 8-10 раз.

Таким образом, при светолучевом нагреве коэффициент поверхностного натяжения эмалей сильно зависит от плотности мощности воздействия и (в сравнении с печным нагревом) может быть более, чем в 10 раз меньше.

3.3. Влияние плотности мощности воздействия на продолжительность светолучевого эмалирования образцов

Как уже оговаривалось, при эмалировании образцов были опробованы четыре варианта нанесения (перед обжигом) эмалей на образец: 1 – шликерное; 2 – электростатическое; 3 – нанесение через сито встряхиванием; 4 – погружением в порошок нагретого образца. Наилучшее качество покрытия после обжига (печного или светового) по равнотолщинности и шероховатости обеспечивается электростатическим нанесением. Реализация последнего требует специального мало-доступного оборудования. Шликерное нанесение требует длительной сушки. Поэтому использовались варианты 3 – нанесение через сито встряхиванием (печной

обжиг) и 4 - погружением в порошок нагретого образца (световое оплавление). Для каждой эмали изготавливались 10 образцов печным обжигом и по 12 образцов на каждый уровень плотности мощности воздействия. Образцы перед испытаниями сортировались по толщине покрытия. Образцы с толщиной покрытия менее 0,2мм и более 0,5мм отбраковывались.

Эксперименты по сравнению микротвёрдости и термостойкости покрытий, полученных печным и светолучевым обжигом, проводились на образцах с одинаковой (или близкой) толщиной слоя эмали.

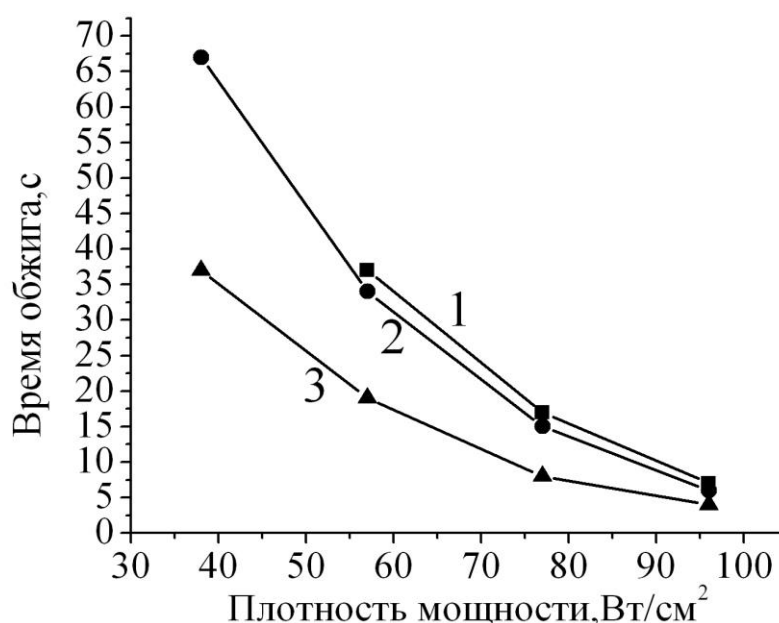


Рис. 3.3.1 Зависимость времени обжига эмалей от плотности мощности лучистого потока: 1 – УЭС-300 (синяя), 2 – УЭС-200 (темно-зеленая), 3 – №261 (зеленая)

Среднее время светолучевого обжига образца (6 см²) в зависимости от плотности мощности воздействия (рис.3.3.1) по мере увеличения интенсивности вводимой световой энергии всё меньше зависит от вида эмали (цвета). Аппроксимация продолжения графиков позволяет прогнозировать длительность обжига при 300-400 Вт/см² на уровне десятых или даже сотых долей секунды.

По данным таблицы 3.3.1 отличие покрытий сводится к незначительному увеличению микротвёрдости покрытий при световом обжиге.

Таблица 3.3.1 Свойства эмалевых покрытий, полученных печным обжигом и светолучевым нагревом при различных плотностях мощности

Метод исследования	№261			УЭС-200			УЭС-300		
	Печной обжиг	q Вт/см ²		Печной обжиг	q Вт/см ²		Печной обжиг	q Вт/см ²	
		77	96		77	96		77	96
Микротв., ГПа	4,4	4,7	4,7	4,8	4,8	5,1	5,3	5,4	5,5
Химстойк.	0,1	0,1	0,1	0,08	0,08	0,08	0,06	0,06	0,06
Ст. к теплосм.	1	1	1	2	1-2	2	5	5-6	5-6

3.3.1. Сравнение ИК спектров покрытий, полученных печным и световым обжигом

С целью объяснения причин повышения микротвёрдости эмалевых покрытий, полученных световым отжигом были сняты ИК-спектры эмалей УЭС-300 и № 261 до и после светолучевой обработки (рис. 3.3)

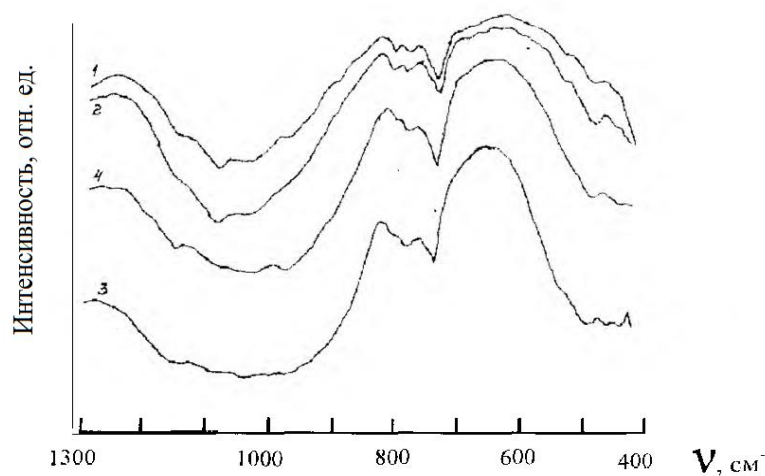


Рис. 3.3.1 ИК-спектры поглощения эмалей: №261 – 1 печной обжиг, 2 – после проплавления световым лучом, УЭС-300 – 3 печной и 4 – после проплавления световым лучом

После воздействия некогерентного света происходит смещение основных полос поглощения $[\text{SiO}_4]$ комплекса в области: $(960-1160) \text{ см}^{-1}$ в сторону высоких частот, что свидетельствует об увеличении степени порядка в строении стекла, кроме того, усиливается полумаксимум при 960 см^{-1} , ответственный за колебания связей Si-O-Me. Повышение микротвёрдости эмалевых покрытий после светолу-

чевого обжига следует объяснить увеличением степени упорядочения структуры стекла.

3.3.2. Исследование микроструктуры поверхности эмалированных стальных образцов

Наиболее чувствительна к светолучевому воздействию эмаль № 261. Её образцы и были выбраны для исследования микроструктуры поверхности.

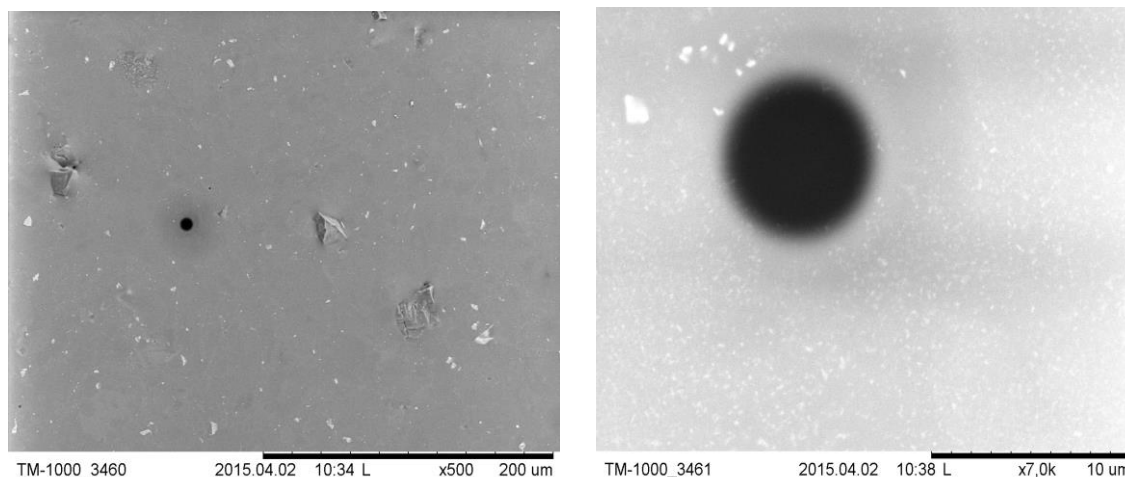


Рис.3.3.2 Микроструктура участка поверхности образца. Эмаль № 261, печной обжиг (860°C)

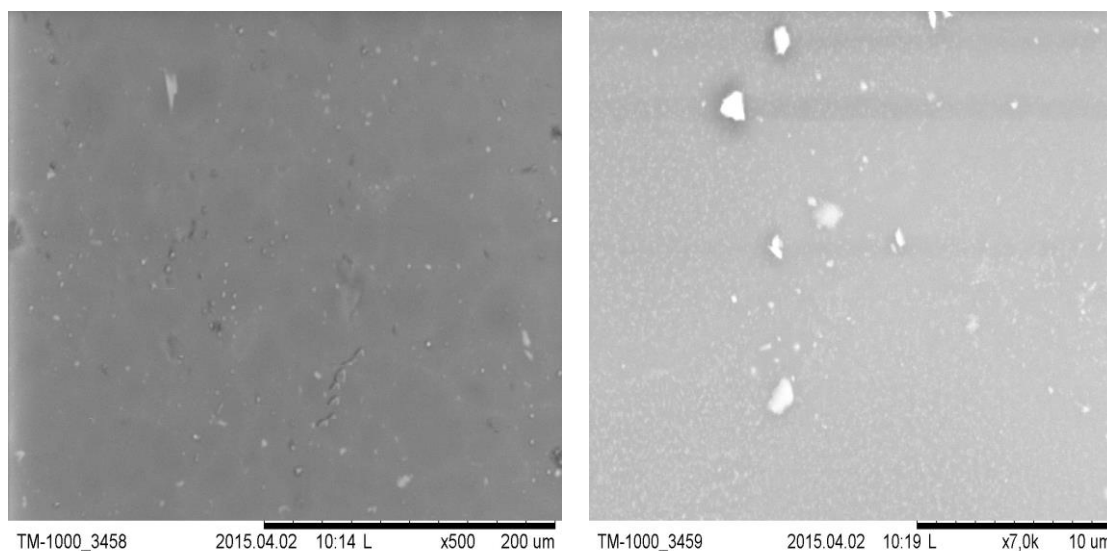


Рис.3.3.3 Микроструктура участка поверхности образца. Эмаль № 261, светолучевая обработка (77 Вт/см²)

Сравнение микротвёрдости, химстойкости и термостойкости позволяют утверждать, что покрытия, полученные светолучевым оплавлением, не уступают по эксплуатационным качествам эмалевым покрытиям, полученному традицион-

ным печным обжигом и соответствуют требованиям по практическому использованию эмалевых покрытий. А по качеству поверхности светолучевой обжиг предпочтителен в связи с отсутствием пор и приповерхностных пузырей.

3.3. Устранение дефектов стеклоэмалевого покрытия импульсно-периодическим воздействием сфокусированного светового излучения

Известно, что для заделки точечных дефектов СЭП (дефект «укол») возможно применение импульсно-периодического лазерного воздействия [1]. Для дефектов большей площади лазерное воздействие неприменимо.

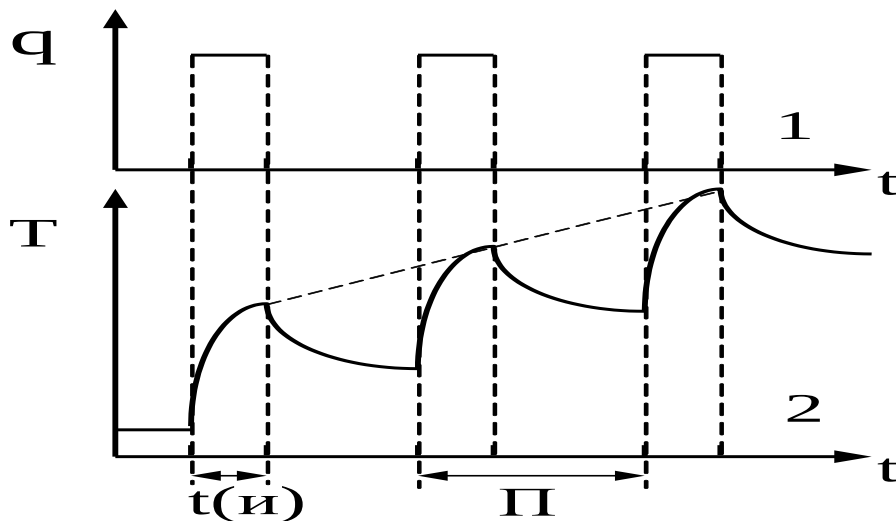


Рис.3.3.1 Импульсно-периодическое воздействие внешнего локального источника нагрева. 1 – воздействующая мощность, 2 – температура поверхности покрытия

Рассмотрим импульсно-периодический нагрев поверхности эмалированного металла с применением некогерентного и полихроматического импульсно-периодического воздействия сфокусированным излучением ксеноновых дуговых ламп.

Зависимость 2 (рис.3.3.1) показывает, что при достаточной воздействующей мощности за несколько импульсов эмаль может быть доведена до необходимой температуры, причём, процесс будет контролируемым и перегрева эмали легко избежать прекращением воздействия.

Эксперименты с применением электромеханического модулятора позволили подтвердить преимущества импульсного нагрева, но плотностей мощности,

достижимых на установке СУМ-2 хватало только для уверенного оплавления эмали №261.

Процесс ремонта дефектов СЭП (до 2 см в диаметре) был реализован и оптимизирован с помощью экспериментальной полупромышленной импульсной светолучевой установки (раздел 2.4.3).

Импульсно-периодический нагрев с плотностью мощности воздействия 450-550 Вт/см² при длительности импульса 0,1-0,5 с, с периодом следования импульсов 0,5-2 с за 5-15 импульсов позволял осуществить заделку дефекта СЭП без существенного нагрева подложки образца и с хорошим качеством поверхности. Однако испытание на теплосмены вызвало трещины и небольшие сколы по границам места заделки. Это выявило необходимость дополнительной релаксирующей обработки границ места заделки несколькими (6-8) импульсами на том же токе, но с увеличением в 1,5-2 раза светового пятна.

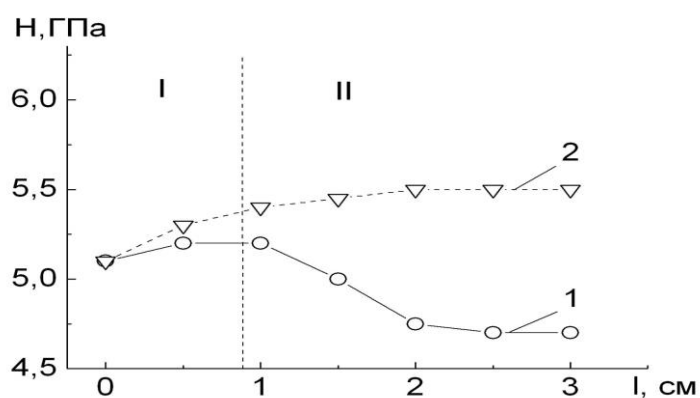


Рис.3.3.2 Распределение микротвердости стеклоэмалевого покрытия (I) и ремонтной зоны (II): основное покрытие УЭС-300 – ремонтное 261 (график 1); основное и ремонтное покрытие УЭС-300 (график 2)

Суммарная энергия, введенная в образец за время заделки, выравнивания толщины эмали и дополнительной релаксирующей обработки границ места заделки, сравнительно невелика и не вызывает существенного нагрева подложки в области ремонта и образца в целом.

На рис.3.3.2 приведен характерный профиль микротвёрдости области ремонта.

Таблица 3.3.1 Стойкость к теплосменам и химическая стойкость стеклоэмалевых покрытий, отремонтированных с помощью светолучевого нагрева, в кипящей 20,24% HCl (площадь взаимодействия покрытия с кислотой 3,1 см², время взаимодействия 48 часов)

Основа	Заделочная эмаль	Химическая стойкость, мг/см ²	Стойкость к теплосменам (без релаксационной обработки)	Стойкость к теплосменам (с релаксационной обработкой)
УЭС-200	Основа	0,08	0	3
УЭС-300	Основа	0,06	1-2	5-6
УЭС-200	№261	0,09	0	3
УЭС-300	№261	0,08	0	3-4

Результаты исследований, представленные на графиках рис.3.3.2 и в таблице 3.3.1 позволяют утверждать, что возможно полноценное локальное восстановление стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта на холодном стальном изделии с толщиной основы 4 мм импульсно-периодическим воздействием сфокусированного излучения ксеноновой лампы без послеоперационного отжига всего изделия [136, 137].

3.3.1. Термонапряжения на периметре локально расплавленного стеклоэмалевого покрытия на стали

Так как у стекол прочность при растяжении много меньше, чем прочность при сжатии, термонапряжения на этапе ввода энергии в покрытие не представляют опасности для целостности эмали.

После локального оплавления эмали на месте дефекта энергия, введённая в обрабатываемый объект импульсом воздействия рассеивается в течение нескольких микросекунд [138].

Термонапряжения ($\sigma_{эм}$), возникающие в массиве эмали на границе зоны расплава, могут быть рассчитаны по формуле:

$$\sigma_{эм} = E_{эм} \cdot \alpha_{эм} \cdot \Delta T \quad (3.3.1)$$

где ΔT – разница температур – T_g (400-450°C) эмали и температуры покрытия вокруг зоны ремонта после выравнивания градиентов температуры. Соответственно $E_{эм}$ и $\alpha_{эм}$ – модуль Юнга и ТКЛР эмали.

$\Delta T \approx 400^\circ\text{C}$, $E_{эм} = 70$ ГПа, $\alpha_{эм} = 11 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, следовательно $\sigma_{эм} \approx 31$ МПа.

Расчётная прочность стеклоэмали на растяжение равна 300 МПа. Реальная на порядок меньше [23]. То есть полученная величина термонапряжений, возникающих в массиве эмали на границе зоны расплава, совпадает с реальной прочностью стеклоэмали на растяжение. Это объясняет появление микротрещин в покрытии на границе зоны расплава и подтверждает необходимость релаксационной обработки периметра зоны расплава. Более мягкое энергетическое воздействие заправляет микротрещины и релаксирует термонапряжения.

Известно [23], что прочность сцепления эмали колеблется в широких пределах и составляет порядка 25 МПа для обычных эмалей на качественных сталях (№261) и порядка 100 МПа для аппаратных эмалей. А самая используемая аппаратная эмаль – УЭС-300. Полученная величина термонапряжений, возникающих в массиве эмали на границе зоны расплава (31 МПа) объясняет результаты экспериментов по стойкости к теплосменам (Таб.3.3.1).

3.4. Термоударное разрушение эмалевого покрытия чугунных изделий путём импульсно-периодического воздействия мощным сфокусированным светом ксеноновой дуговой лампы ДКсШРБ-10000

Для чугунных изделий необходимо перед восстановлением эмалевого покрытия старое покрытие удалять полностью. Традиционные способы очистки, основу которых составляют механическая и химическая очистка, трудоемки и характеризуются большими временными затратами. Они также вредны для окружающей среды.

Возможности разработанной нами установки позволяют реализовать процесс термоударного разрушения стеклоэмалевого покрытия на чугуне путем импульсно-периодического воздействия мощным сфокусированным потоком света от ксеноновых дуговых ламп.

Очевидно, что быстрый нагрев слоя эмали вызовет увеличение напряжений на границе эмаль-чугун и (когда напряжение превысит прочность сцепления покрытие-металл) отслаивание покрытия.

3.4.1. Термонапряжения на границе покрытие (ТК-17)-чугун при локальном нагреве эмали

Напряжения, возникающие на границе эмаль-чугун при нагреве эмали, можно рассчитать по формуле [139]:

$$\sigma_{\text{эм-чуг}} = \left(\frac{E}{1-\mu} \right) \cdot \frac{h_{\text{эм}}}{h_{\text{чуг}}} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (3.4.1)$$

где ΔT – разница температур эмали и чугуна. Коэффициент Пуассона $\mu = 0,25$, модуль Юнга $E = 70$ ГПа, $h_{\text{эм}}$, $h_{\text{чуг}}$ – толщина эмали и чугуна, $\Delta\alpha$ – разность ТКЛР чугуна и эмали ($3,9 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Известно [23], что прочность сцепления эмали на чугуне ≈ 10 МПа.

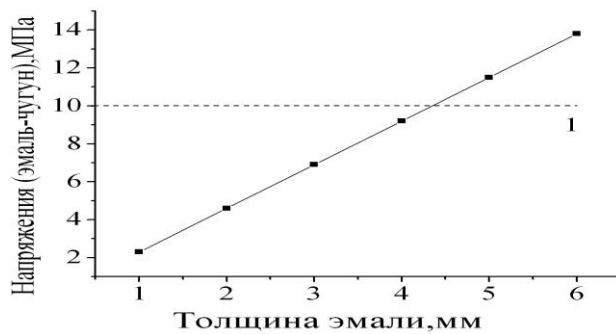


Рис. 3.4.1 Напряжения на границе эмаль-чугун в зависимости от толщины покрытия при $\Delta T = 100^\circ\text{C}$; 1- прочность сцепления эмали на чугуне

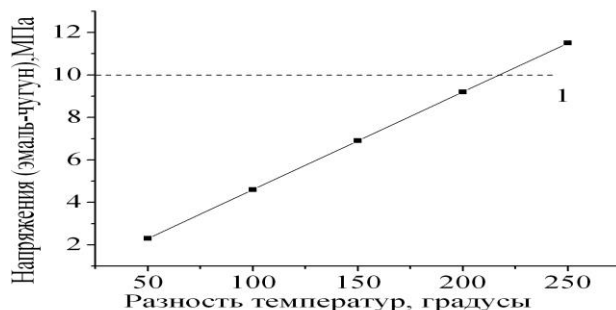


Рис. 3.4.2 Напряжения на границе эмаль-чугун в зависимости от разницы температур эмали и чугуна при толщине покрытия 2 мм; 1- прочность сцепления эмали на чугуне

Толщина чугуновой отливки ($h_{\text{ЧУГ}}$) составляет около 10 мм, толщина эмали ($h_{\text{ЭМ}}$) может быть от 1 мм до 6 мм.

Напряжения, возникающие на границе эмаль-чугун при нагреве эмали, прямо пропорциональны толщине эмали и разнице температур эмали и чугуна.

Таким образом, при толщине покрытия 2 мм напряжения на границе эмаль-чугун превышают прочность сцепления эмали на чугуне при разнице температур эмали и чугуна порядка 250°C. При толщине покрытия 5 мм напряжения на границе эмаль-чугун превысят прочность уже при разнице в 100°C. Следовательно, для удаления эмалевого покрытия чугунных изделий необходимо равномерно прогреть покрытие до 300°C, не прогревая чугуновой основы.

3.4.2. Оптимизация параметров воздействия при удалении эмалевого покрытия (ТК-17) чугунных изделий

Вследствие воздействия на СЭП чугунового изделия сфокусированным некогерентным светом дугового источника при поглощении излучения покрытие нагревается. Из-за перепада температур между СЭП и чугуном возникают значительные термические напряжения, приводящие к отрыву покрытия. При соответствующих параметрах воздействия разрушение происходит по границе раздела покрытие-чугун, что и является оптимальным решением поставленной задачи – удаление СЭП чугунных изделий.

Разрушение СЭП на чугуне при интенсивном нагреве световым потоком возможно и при постоянном режиме воздействия, но, как правило, сопровождается микротрещинами, отшелушиванием и оплавлением мелких фрагментов эмали. На вогнутых участках поверхности оплавление может происходить без разрушения покрытия.

В таблице 3.4.1 представлены результаты эксперимента по оптимизации параметров светового терморазрушения эмалевого покрытия чугунных изделий. Мерой эффективности воздействия была избрана скорость удаления (разрушения) покрытия - т.е. площадь участка поверхности чугунового изделия очищенного от ТК-17 за минуту (при фиксированной площади светового пятна).

Таблица 3.4.1 Оптимизация параметров воздействия при удалении эмалевого покрытия чугунных изделий

Толщина Эмали мм	Ток в им- пульсе $I_{и}, A$	Длитель- ность им- пульса τ, c	Частота следова- ния ν, c^{-1}	Скорость очистки $см^2/мин$	Следствия воздействия
1-1,5	450	1,5	0,3	200	
	450	1,0	0,4	300	Скалывание
	500	0,5	0,5	320	
	550	0,5	0,5	140	Частичное оплавление СЭП
	600	0,5	0,5	80	
2,5-3,5	400	1,5	0,3	60	Скалывание
	400	1,5	0,4	80	Оплавление
	450	1,5	0,3	120	Скалывание
	450	1,0	0,4	140	
	500	1,0	0,3	145	
	500	1,0	0,4	140	
	500	0,5	0,5	140	
	550	0,5	0,5	80	Частичное оплавление
	600	0,5	0,5	30	Оплавление СЭП
1,5-2,5	400	1,5	0,3	80	Частичное оплавление
	400	1,5	0,4	120	Оплавление СЭП
	450	1,5	0,3	200	Частичное оплавление
	450	1,0	0,4	240	Скалывание
	500	1,0	0,4	260	
	500	1,0	0,5	280	Оплавление СЭП
	500	0,5	0,5	280	Скалывание
	550	0,5	0,5	150	Частичное оплавление

В процессе эксперимента исследовалась зависимость скорости удаления ТК-17 от толщины покрытия, тока в импульсе, длительности и частоты повторения импульсов. Темновой ток поддерживался на минимальном уровне. Диаметр светового пятна - 3см.

Импульсный режим позволяет существенно увеличить эффективность воздействия без оплавления поверхности, так как позволяет более равномерно по глубине прогреть слой ТК-17, а значит, и реализовать наибольшие термоградиентные напряжения на границе чугун-эмаль. Кроме того, эта граница, являясь очевидным концентратором напряжений, в процессе многократного прохождения волн термомодеформации неизбежно будет накапливать микроповреждения, что и вызовет, в результате, отделение покрытия. Таким образом, удаление старого или дефектного эмалевого покрытия чугунных изделий импульсно-периодическим нагревом сфокусированным излучением дугового источника имеет, видимо, характер усталостного разрушения.

Необходимо отметить, что увеличение частоты следования импульсов (при сохранении или недостаточном уменьшении длительности) сверх указанных в таблице, нецелесообразно, так как при этом происходит перегрев поверхности, что приводит или может привести не к скалыванию, а к оплавлению.

Из рассмотрения таблицы видно, что для площади фокусировки светового излучения диаметром 3 см наибольшая скорость очистки достигается при режимах: ток импульса дуги лампы $I - 350-450\text{A}$ (плотность мощности в импульсе $150-200\text{ Вт/см}^2$); длительность импульса $\tau - 0,5-1\text{с}$, частота следования импульсов $\nu - 0,4-0,5\text{ с}^{-1}$ (период 2-3 с).

Длительность очистки бытовой ванны на этих режимах-90 мин.

Импульсно-периодическое воздействие сфокусированным излучением дугового источника с плотностью мощности $150-200\text{ Вт/см}^2$ на эмалевое покрытие чугунных изделий вызывает появление на границе раздела эмаль-чугун термонапряжений, превышающих прочность сцепления эмали. Происходит удаление эмалевого покрытия чугунных изделий по границе раздела эмаль-чугун [140].

3.5. Светоиндуцированная аморфизация и кристаллизация титансодержащей эмали ТК - 17

В процессе работы с расплавами эмалей у эмали по чугуну ТК-17 обнаружилась особо заметная чувствительность к светолучевому воздействию (рис. 1 приложения 1): на образце визуализировалась последовательность и степень ин-

тенсивности прогрева участков образца. Интенсивно проплавленный до стальной основы образец после охлаждения выглядит глянцево-чёрным, при повторном локальном проплавлении участка образца границы «ванны расплава» визуализируются контуром закристаллизованной (глушенной) эмали, причем, степень кристаллизации соответствует и чётко фиксирует градиент температуры в объёме образца. При прекращении воздействия процесс кристаллизации определяется энергетическим «откликом» подложки. Таким образом, внешний вид образца (приложение 1, рис.1) зафиксировал картину последовательности созданных в объёме образца температурных градиентов.

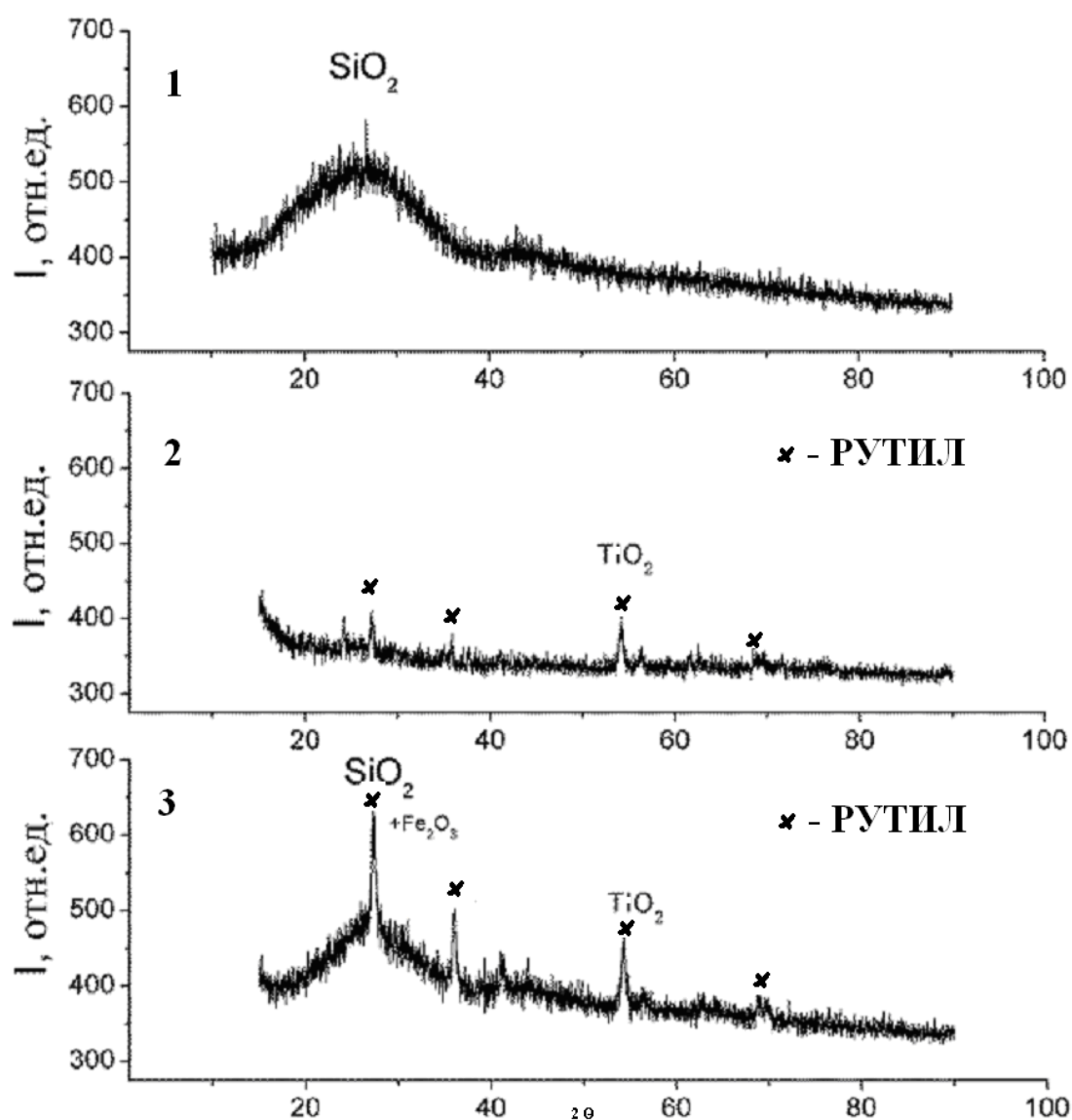


Рис. 3.5.1 РФА исходного порошка эмали ТК-17 (1), охлаждённого расплава ТК-17 (2) и расплава, частично закристаллизованного воздействием светового потока (3)

Несколькими термоударами (нагревом и охлаждением в воде) слой эмали с образца был отделён от стальной основы и для дальнейших исследований были выбраны фрагменты расплава не подвергнувшиеся повторному нагреву и фрагменты наиболее закристаллизованного расплава.

Был проведён рентгенофазовый анализ исходного порошка эмали ТК-17 и отобранных фрагментов покрытия (рис. 3.5.1). ТК-17 отличается большим процентным содержанием кристаллизатора TiO_2 , который может находиться, как в аморфном состоянии, так и в виде нескольких кристаллических фаз (анатаз, рутил, брукит и т.д.). Кроме того TiO_2 может быть центром кристаллизации для других фаз, образующихся в расплаве [141].

Рентгенограмма исходного порошка эмали ТК-17 (1) выявила наличие аморфизированного кварца и отсутствие других фаз.

Рентгенограмма фрагментов «чёрного» расплава подтверждает преимущественную аморфность расплава ТК-17 и начало кристаллизации TiO_2 .

В рентгенограмме 3 явная существенная степень кристаллизации (рутил).

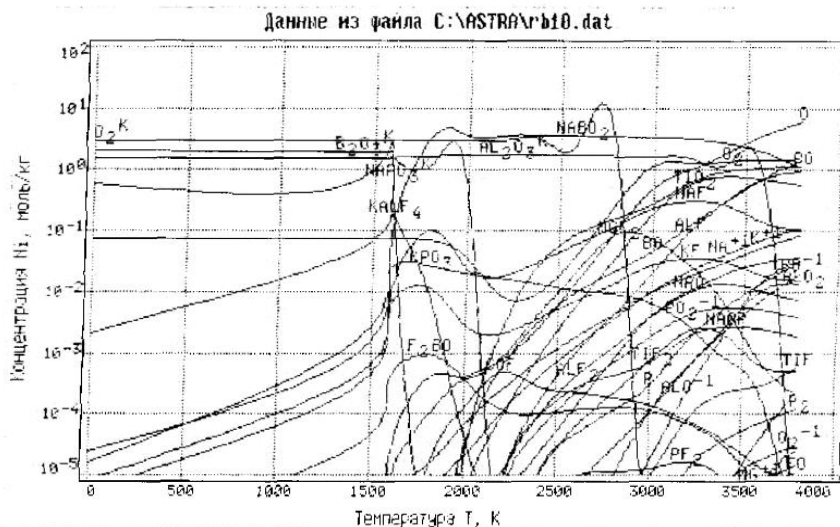


Рис. 3.7 Данные ТДМ эмали ТК-17

Расчеты показали, что при нагреве эмалевого покрытия некогерентным светом отдельные области расплава достигают температур порядка 1100 °С. В связи с трудностями экспериментальных исследований высокотемпературных процессов в расплавах было проведено термодинамическое моделирование их поведения (ТДМ) [142]. Термодинамические расчеты велись с помощью многоцелевого про-

граммного комплекса “Астра-3”. ТДМ смеси состава санитарно-технической эмали ТК-17 прогнозирует возможность образования более 130 веществ. Часть из которых может оказаться центрами кристаллизации и центрами окраски стекла.

Это связано со сложностью строения титановых эмалей, содержащих минимальное количество основного оксида сеткообразователя SiO_2 , наличием оксидов трехвалентных элементов, оксида фосфора и фторсодержащего криолита. Это усложняет стеклообразующую сетку матрицы эмали и обеспечивает возможность образования соединений бора, фтора и фосфора, часть из которых может являться катализаторами кристаллизации стекла и центрами окраски.

Образец, представленный на рис.1 приложения 1, иллюстрирует процессы, происходящие в расплаве ТК-17 без добавок (кроме диффундировавшей из пограничного слоя окиси железа). При введении в исходный состав известных активаторов сцепления (CoO , Co_2O_3 , NiO (зелёный оксид), Ni_2O_3 (чёрный оксид), CuO и т.д.), или дополнительных красителей картина ещё более усложняется (рис.2 и 3 приложения 1).

Быстро охлаждённый расплав ТК-17 с добавками (CoO) имеет вид слабо или сильно окрашенного синего стекла. Светолучевое воздействие на охлаждённый расплав инициирует процессы, преобразующие гомогенную и, следовательно, прозрачную структуру стекла. Причём следствия светолучевого воздействия зависят от температурной картины в массиве охлаждённого расплава и интенсивности светолучевого воздействия.

Как известно, стекло, будучи переохлаждённой жидкостью, находится в термодинамически метастабильном состоянии и при определённых температурных условиях может постепенно переходить в стабильное кристаллическое состояние. Процесс кристаллизации протекает в две стадии: зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов.

Продолжительное светолучевое воздействие слабой интенсивности (20-40 Вт/см²) на охлаждённый расплав ТК-17 инициирует ликвацию и образование центров кристаллизации. Это проявляется, как объёмное серое помутнение массива охлаждённого расплава с сохранением окраски.

Прекращение воздействия «консервирует» такое состояние массива охлаждённого расплава. Следует отметить, что этот вариант возможен для слабоокрашенных и «чистых» расплавов ТК-17 (и ЭСГ-117). Недостаточно прозрачный охлаждённый расплав на светолучевое воздействие любой достаточной интенсивности реагирует поверхностной ситаллизацией – приобретает белый цвет со слабо-синим оттенком, при продолжении нагрева без оплавления поверхности фронт кристаллизации продвигается до полной ситаллизации всего объёма.

Светолучевое воздействие слабой интенсивности (20-40 Вт/см²) или несколько кратковременных воздействий большей интенсивности (60-80 Вт/см²) на массив охлаждённого расплава с «законсервированными» в объёме центрами кристаллизации вызывают начало объёмной ситаллизации, массив расплава светлеет и становится полупрозрачным опалисцирующим. Продолжение воздействия увеличивает степень ситаллизации вплоть до привычного состояния белой сантехнической эмали.

Светолучевое воздействие позволяет, как нагревать небольшие объёмы титаносодержащих эмалей до температур около 1100 градусов (то есть до состояния полной прозрачности), так и воздействовать на быстро охлаждённый расплав, вызывая тем самым как возникновение центров окраски, так и их визуализацию с помощью процессов ситаллизации [143].

3.6. Выводы по главе 3

1. Процесс энергопередачи при печном и светолучевом обжиге стеклоэмалевого покрытия, по сути, одинаков (радиационный теплообмен), но для светолучевого нагрева характерна большая динамичность (за счёт существенной ультрафиолетовой доли спектра вводимой энергии), локальность воздействия и градиентный характер распределения температуры в эмалируемом объекте.

2. Установлено, что сфокусированное излучение ксеноновой дуговой лампы обеспечивает плавление кислотощелочестойких эмалей и изменение свойств расплава эмали. При плотности мощности светового воздействия 38 Вт/см² эти изменения выражены в уменьшении величины коэффициента поверхностного натяжения эмалей в 2,5-2,7 раза в сравнении с традиционным нагревом до 900 °С, а при

77 Вт/см² соотношение увеличивается до 8-10 раз, что способствует растеканию расплава эмали и получению более высокого качества поверхности покрытия, чем при традиционном нагреве

3. Светолучевое воздействие сфокусированным излучением дугового источника с плотностью мощности до 200 Вт/см² позволяет наносить стеклоэмалевое покрытие на стальные изделия с толщиной металла до полутора миллиметров с характеристиками покрытия, удовлетворяющими требованиям для их практического использования. Поверхность этих покрытий отличается отсутствием пор и приповерхностных пузырей.

4. При плотности мощности воздействия 300-400 Вт/см² длительность обжига стеклоэмалевого покрытия сокращается до долей секунды.

5. При плотности мощности воздействия в импульсе 350-500 Вт/см² возможно локальное восстановление стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта на холодном стальном изделии с толщиной основы 4 мм импульсно-периодическим воздействием сфокусированного излучения ксеноновой лампы без послеоперационного печного отжига всего изделия.

6. Импульсно-периодическое воздействие сфокусированного излучения ксеноновой дуговой лампы при плотности мощности воздействия 150-200 Вт/см², длительностью 0,5-1 с и с периодом следования 2-3 секунды на эмалевое покрытие чугунных изделий при площади воздействия 6-8 см² вызывает напряжения на границе эмаль-чугун, превышающие прочность сцепления покрытия. Эмалевое покрытие чугунных изделий удаляется по границе раздела чугун-эмаль. Удаление эмалевого покрытия чугунных изделий мощным световым воздействием эффективней, чем практикуемые методы удаления, так как покрытие удаляется целиком – по границе раздела чугун-эмаль, а механические и химические методы удаляют покрытие послойно.

7. Светолучевое воздействие позволяет как нагревать небольшие объёмы титансодержащих эмалей до температур порядка 1100 градусов (то есть до состояния полной прозрачности), так и воздействовать на быстро охлаждённый рас-

плав, вызывая тем самым как возникновение центров окраски, так и их визуализацию с помощью процессов ситаллизации.

ГЛАВА 4. СВЕТОЛУЧЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Стеклоэмалевые покрытия металлических изделий являются наиболее эффективной защитой от коррозии и дополнительно придают металлической поверхности целый ряд полезных свойств, присущих оксидным стёклам - твёрдость, гладкость, кислото- и щелочестойкость, привлекательный внешний вид и прочее. При изготовлении, транспортировке, монтаже и в процессе эксплуатации эмалированных металлических изделий возможно появление различных дефектов эмалевого покрытия. Для стальных эмалированных изделий возможна локальная очистка места дефекта с последующим восстановлением эмалирования или повторное покрытие эмалью поверх дефектной части покрытия с последующим отжигом всего изделия [23]. Для чугунных эмалированных изделий ситуация принципиально отличается. В силу специфических свойств чугуна (повышенное газовыделение при нагреве) такая технология не может быть реализована. Для чугунных изделий необходимо перед восстановлением эмалевого покрытия старое покрытие удалять полностью. Традиционные способы очистки, основу которых составляют механическая и химическая очистка, трудоемки и характеризуются большими временными затратами и неэкологичны.

Импульсно-периодическое воздействие мощным сфокусированным светом ксеноновой дуговой лампы позволяет осуществить как термоударное разрушение и удаление эмалевого покрытия чугунных изделий, так и локальное восстановление стеклоэмалевого покрытия стальных изделий без последующего релаксационного отжига всего изделия.

Оба этих технологических процесса были реализованы с помощью экспериментальной полупромышленной импульсной светолучевой установки. Установка является ступенчато регулируемым генератором мощного пульсирующего полихроматического излучения (солнечного спектра) и позволяет осуществлять светолучевое воздействие на мишень пульсирующим потоком энергии с плотностью мощности светового потока в импульсе (q_0) до 35 КВт/см².

На рис.4.1. представлены внешний вид работающей установки (а) и её схематическое устройство (б). Установка содержит источник питания (1), который выдаёт пульсирующий ток дуги лампы, генератор лучистой энергии (3), блок поджига (2) колонну сварочного полуавтомата типа «Т-31021» (4), поворотную тележку (6) на которой крепится обрабатываемое изделие (5).

Источник питания (1), содержит трехфазный трансформатор, выпрямитель, блоки переключения темнового и импульсного тока лампы. К блоку 1 подключено выносное устройство управления, позволяющее оператору установки регулировать длительность и частоту следования импульсов тока, а также поднимать и опускать генератор лучистой энергии (3).

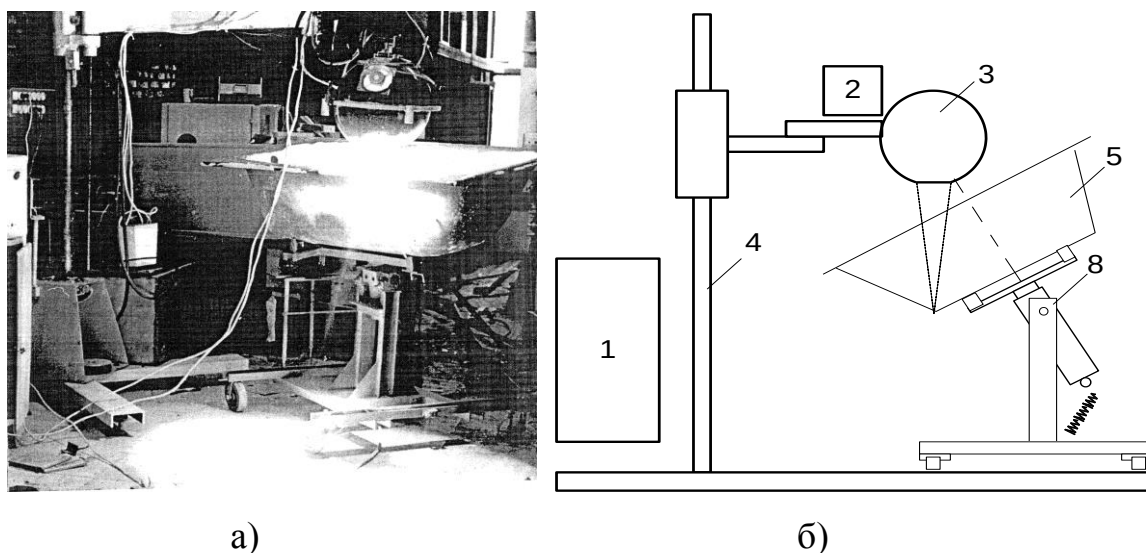


Рис.4.1 Внешний вид работающей установки (а) и её схематическое устройство (б): источник питания (1), блок поджига (2), генератор лучистой энергии (3), колонна сварочного полуавтомата типа «Т-31021» (4), обрабатываемое изделие (5), поворотная тележка (6)

На схеме не изображены: выносное устройство управления, система водяного охлаждения электродов лампы (замкнутая), приточно-вытяжная вентиляция (озон). С помощью кнопок на выносном устройстве управления оператор может поднимать и опускать генератор лучистой энергии (3) и запускать импульсный режим воздействия (контролируя количество импульсов, длительность и частоту).

Важный момент: замкнутая система водяного охлаждения электродов лампы имела отдельный (отдельно по электродам) и доступный для постоянного визуального контроля слив – при недостаточном охлаждении любого из электродов лампа должна быть отключена. А при неработающей лампе необходимо обязательное отключение охлаждения из-за конденсата, который очень затрудняет запуск дуги.

4.1. Технология термоударного удаления дефектного эмалевого покрытия чугунных изделий импульсно-периодическим воздействием сфокусированного излучения ксеноновой дуговой лампы

Оптическая система генератора лучистой энергии (3) на рис. 4.1(б) должна быть настроена таким образом, чтобы световое пятно в плоскости рабочего фокуса (плоскость наибольшей концентрации световой мощности) имело диаметр 1-1,5 см. Ниже этой плоскости световой поток имеет вид расширяющегося конуса, причём освещённость в горизонтальных сечениях этого конуса (на протяжении 4-5 см ниже фокуса) достаточно однородна. Опуская мишень ниже фокуса можно увеличивать диаметр площади воздействия.

Оптимальный режим удаления эмали ТК-17: ток импульса дуги лампы I - 350-450 А, длительность импульса τ – 0,5-1 с, частота следования импульсов ν – 0,25-0,5 Гц (период 2-4 с), при диаметре светового пятна 3-3,5 см. Плотность мощности воздействия в импульсе при этих параметрах составляет 150-200 Вт/см².

При обесточенной установке необходимо запустить систему вентиляции.

Выставив на блоке (1) соответствующую коммутацию балластных сопротивлений (минимальный темновой ток и 350-450 А – импульсный), оператор наводит генератор лучистой энергии (3) на обрабатываемый объект (5).

Кратковременными включениями режима поджига и корректировкой расстояния между (3) и(5) оператор добивается нужного диаметра светового пятна (3-3,5 см).

Запускается система водяного охлаждения электродов лампы и зажигается дуга на темновом токе.

Далее оператором инициируются импульсы рабочего тока. По мере отслаивания покрытия зона воздействия сдвигается горизонтальным смещением генератора лучистой энергии (3).

Количество импульсов, достаточное для очистки покрытия, зависит, прежде всего, от кривизны и горизонтальности обрабатываемого участка, толщины покрытия, площади светового пятна и меняется от двух-трёх на выпуклых участках до восьми-десяти на вогнутых.

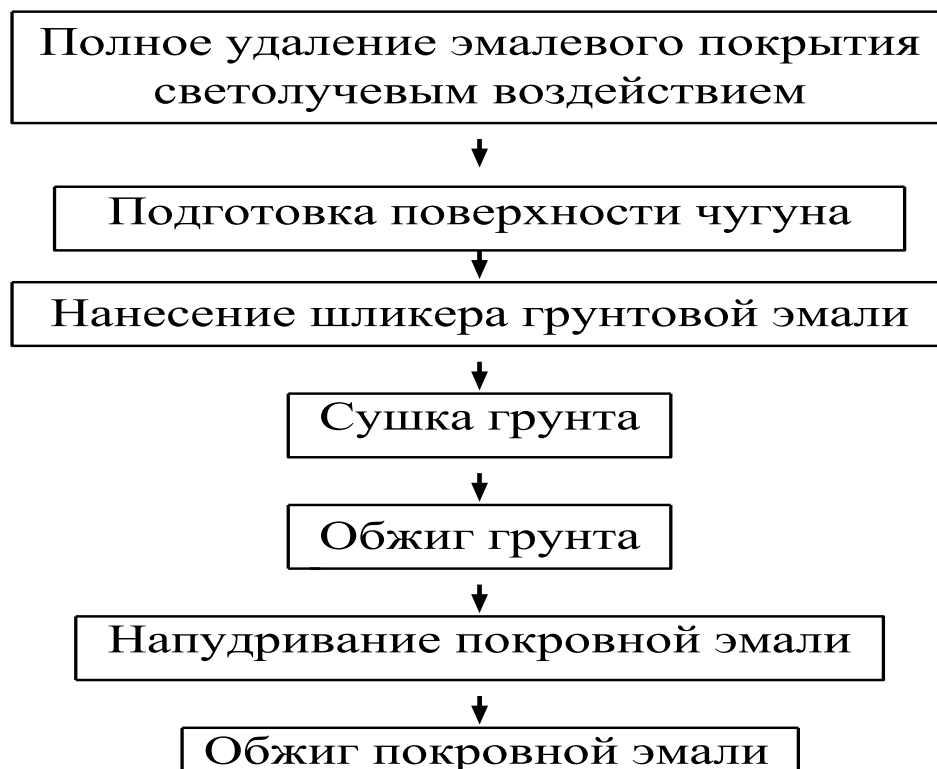


Рис.4.2 Технологическая схема реэмалирования чугунных изделий с использованием светолучевого удаления дефектного покрытия

Пластины разрушенного (отделённого) покрытия удаляются по мере накопления (на плоских горизонтальных участках обрабатываемого изделия размер отслоившихся пластин ТК-17 равен или чуть больше светового пятна). Оставшиеся участки неочищенного покрытия удаляются дополнительной обработкой.

Скорость очистки зависит от кривизны и горизонтальности обрабатываемого участка, толщины покрытия, площади светового пятна и составляет 200 – 300 см²/мин.

По окончании работы отключаются питание установки, система водяного охлаждения электродов лампы и вентиляция.

Очищенная чугунная отливка может быть покрыта эмалью по традиционной технологии.

4.2. Технология светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевого покрытия на холодных стальных изделиях (без послеоперационного отжига всего изделия) импульсно-периодическим воздействием сфокусированного светового излучения дугового источника

Восстановление стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта (зачищенного до металла и обезжиренного) локальным нагревом сфокусированным излучением дугового источника подразумевает прогрев области ремонта до температуры смачивания оксидной плёнки на поверхности металла расплавом стеклоэмали.

При толщине стальной основы изделия до миллиметра восстановление стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта возможно в режиме плавной регулировки мощности воздействия – на постоянном (плавно регулируемом) токе лампы.

При большей толщине стальной основы изделия для успешного локального ремонта эмалевого покрытия необходим мощный, но кратковременный ввод мощности в область устраняемого дефекта. При достаточной интенсивности ввода энергии процессы оплавления стеклоэмалевого покрытия, разогрева и окисления поверхностного слоя металла, достаточного для смачивания расплавом эмали, происходят аномально динамично (в сравнении с печным нагревом). При этом суммарная энергия, затраченная на формирование участка эмалевого покрытия, относительно невелика и диссипируется в объёме обрабатываемого изделия без существенного повышения температуры последнего. Послеоперационная обработка граничных областей зоны ремонта на пониженной мощности гарантирует релаксацию термических напряжений и, соответственно, восстановление эмалевого покрытия на месте дефекта.

Восстановление эмалевого покрытия на месте дефекта при толщине стальной основы изделия 4мм реализуется с помощью экспериментальной полупромышленной импульсной светолучевой установки (рис.4.1).

Дефект эмалевого покрытия зачищается и обезжиривается. Генератор лучистой энергии (3) должен быть настроен таким образом, чтобы световое пятно в плоскости рабочего фокуса (плоскость наибольшей концентрации световой мощ-

ности) имело диаметр не более полутора сантиметров. Оптимальный режим работы установки для процесса заплавления дефекта: ток импульса дуги лампы I - 450-600 А, длительность импульса τ – 0,1-0,5 с, частота следования импульсов ν – 0,5-1 Гц, при диаметре светового пятна до 2 см (и до 3-5 см при релаксационной обработке). Плотность мощности в импульсе при этих параметрах составляет 450-550 Вт/см² (200-250 Вт/см² при релаксационной обработке).

Генератор лучистой энергии (3) примерно наводится на подготовленное место заделки. При обесточенной установке необходимо запустить систему вентиляции.

Выставив на блоке (1) соответствующую коммутацию балластных сопротивлений (минимальный темновой ток и 450-600 А – импульсный).

Визуализируя световое пятно кратковременными включениями режима поджига и корректировкой расстояния между (3) и обрабатываемым объектом (5) оператор добивается точного помещения места заделки в плоскость наибольшей концентрации световой мощности (т.е. в рабочий фокус или 1-1,5 см ниже).

Запускается система водяного охлаждения электродов лампы и зажигается дуга на темновом токе. Проконтролировав точность наведения, оператор инициирует несколько импульсов рабочего тока. Цвет серебристого зачищенного места ремонта должен измениться до синего.

На место ремонта тонким слоем наносится заделочная эмаль (шликером или напудриванием). Излишки удаляются керамической пластиной.

Вновь инициируются несколько импульсов рабочего тока. Воздействие прекращается после оплавления нанесённой эмали.

При необходимости нанесение и оплавление повторяются и т. д.

После окончательной заделки дефекта увеличенным до 3-5 см световым пятном при неизменном рабочем токе производится релаксационная обработка границ и места заделки: генератор лучистой энергии (3) поднимается на 2-4 см и оператор производит 5-10 импульсов сканируя границы места заделки дефекта.

Последовательность технологических операций при ремонте дефекта эмалевого покрытия светолучевым воздействием изображена на рис. 4.3.

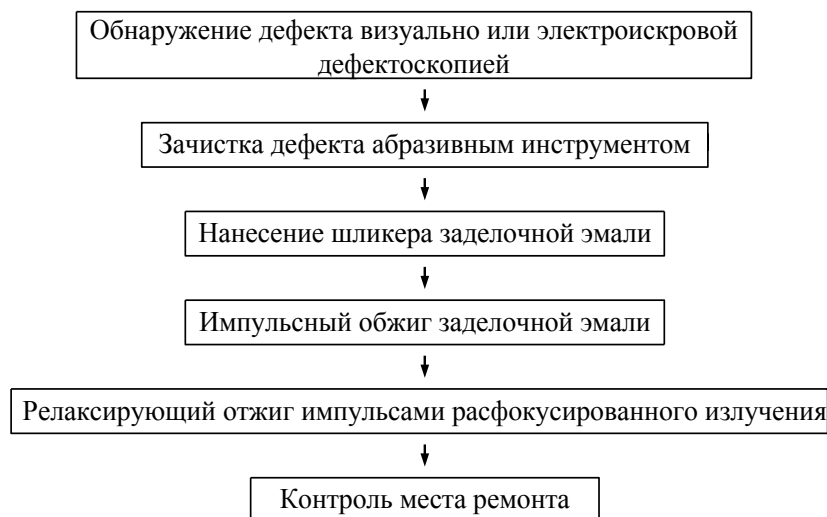


Рис. 4.3 Технологическая схема светолучевого ремонта дефектов стеклоэмалевого покрытия

4.3. Технология светолучевого экспресс-эмалирования стальных образцов

Использование установки светолучевого нагрева СУМ-2 с плавной регулировкой тока лампы позволяет осуществлять эмалирования небольших металлических, в частности стальных образцов за 10-15 секунд.

Рабочий ток установки определяется размерами и массивностью эмалируемого образца (изделия) и температурой оплавления эмали. Для упрощения рассмотрим эмалирование стальных пластин толщиной до 1,5 мм.

После включения установки на минимальном токе с помощью керамической мишени определяется пространственное расположение объёма наибольшей концентрации светового потока. Горизонтальные сечения этого объёма и являются возможными рабочими зонами. Световое пятно минимального радиуса на мишени позволяет определить пространственное расположение второго фокуса эллиптического отражателя и, соответственно, плоскость наибольшей концентрации световой мощности (1 на рис.4.4. а).

При диаметре светового пятна 1,5-2 см оптимальная плотность мощности для эмалирования стальных пластин 150-200 Вт/см² обеспечивается при рабочем токе лампы ДСКШРБ 5000 – 100 А. Такой режим обеспечивает длительную эксплуатацию данной лампы.

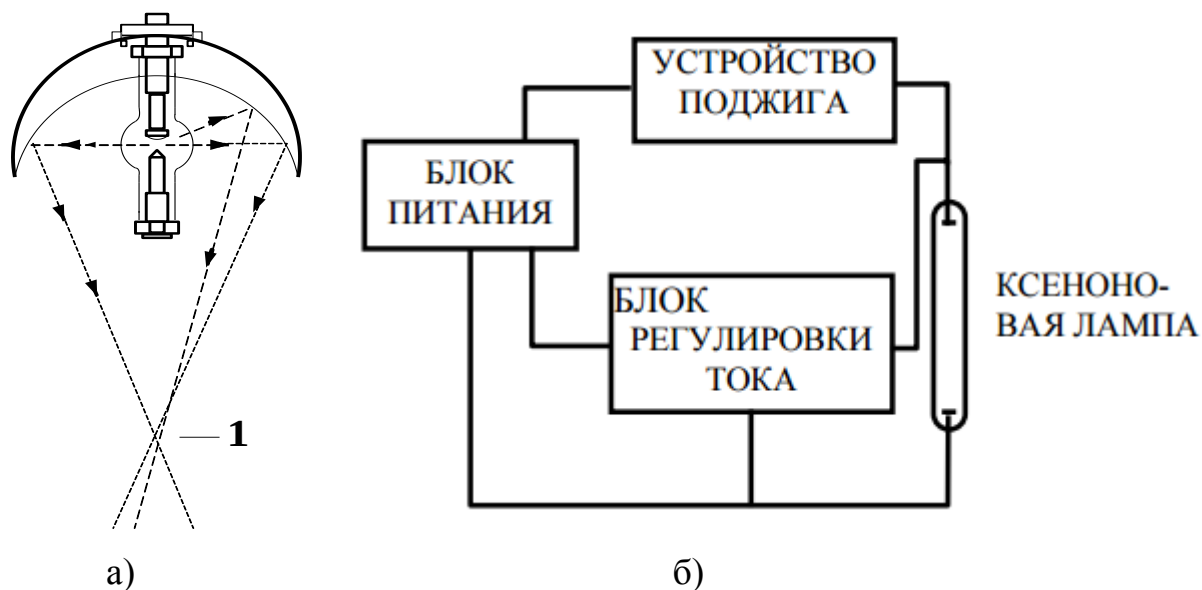


Рис. 4.4 Схема фокусировки излучения ксеноновой лампы (а), 1 – плоскость наибольшей концентрации световой мощности. (б) – блок-схема установки СУМ-2

При данных токах лампы уменьшение диаметра светового пятна приведет к локальному вскипанию расплава эмали, что сделает невозможным процесс эмалирования металла. Поэтому важно соблюдать рекомендованную настройку оптической системы и режим питания лампы. Если следовать приведенным выше рекомендациям, перегрев эмали исключается.

Далее выставляется рабочий ток (80-100 А). Обрабатываемый образец вносится в световой поток. Перемещением образца в объеме наибольшей концентрации светового потока достигается его равномерный прогрев до температуры оплавления эмали (при этом по цветам побежалости контролируется образование оксидной плёнки). Достаточность прогрева контролируется по времени и визуально по цвету (синий) образца.

При достижении необходимой температуры нагретый образец окунают в порошок эмали (фритты) и быстро вынимают. Для удаления излишков эмали образец встряхивают и вносят в рабочую зону.

Перемещением образца в объеме наибольшей концентрации светового потока достигается равномерное оплавление эмали. После чего повторяются опера-

ции напудривания и оплавления. При оплавлении недопустим локальный перегрев покрытия.

По достижении достаточной толщины слоя эмали процесс прекращается (двукратное напудривание и оплавление соответствуют 0,2-0,4 мм толщины покрытия).

Ток лампы сбрасывают до минимального равного темновому значению и образец помещают на керамическую подложку для остывания.



Рис. 4.5 Технологическая схема светолучевого экспресс-эмалирования стальных образцов

Технология светолучевого экспресс-эмалирования стальных образцов позволяет оперативно изготавливать серии образцов для испытаний новых составов, послойного нанесения различных фритт, вариантов концентраций пигментов, кристаллизаторов и кристаллических включений, формировать диэлектрические (изолирующие) покрытия на небольших металлических изделиях сложной объемной конфигурации обеспечивая, например, защиту от высокотемпературной газовой коррозии или термически нагружаемой электрической изоляции, декорировать поверхность эмалированных изделий металлическими фрагментами, вкраплениями смальты, цветного стекла и многое другое.

4.4. Технология светолучевого изготовления и декорирования изделий в технике витражной эмали

Технологическое эмалирование металлов начиналось как художественное эмалирование. И, хотя сейчас художественное эмалирование несравнимо малая часть эмалирования, более 300 предприятий РФ выпускают ювелирные и декоративно-прикладные изделия с элементами эмалирования. Чаще всего это изделия, имеющие сплошную (медную, серебряную или золотую) металлическую основу. Изделия могут оформляться в виде рисунка по эмали (финифть), выямчатой или перегородчатой эмали («горячая» эмаль) и т. д. Наиболее редкая техника художественного эмалирования – витражная эмаль. Изделия, выполненные в этой технике, не имеют сплошной металлической основы и могут «работать на просвет».

Так называемая витражная эмаль или как ее еще называют - оконная эмаль, ажурная эмаль это особенно выигрышная техника художественного эмалирования. Ею блестяще владели известные ювелиры Павел Овчинников, Иван Хлебников и некоторые мастера фирмы Фаберже.

Традиционно витражная эмаль - чрезвычайно сложная технология. На листе металла выпиливаются сегменты, которые позже заполняются эмалью. Либо из проволоки выклеивается рисунок, который мастер паяет и, в последующем, так же закладывает образовавшиеся ячейки эмалью, обжигает. Вся процедура повторяется несколько раз, до тех пор, пока эмаль не заполнит ячейку полностью. Неровности и излишки обожжённой эмали удаляют сошлифовкой. После чего производится так называемое «огненное полирование».

Несмотря высокую трудоемкость изделия в этой технике изготавливаются (ювелирная мастерская Евгения Бутенко) и анонсируются, как эксклюзивная продукция для социальных верхов.

Использование светолучевого нагрева с помощью установки СУМ-2 с плавной регулировкой тока лампы позволяет существенно упростить и ускорить изготовление изделий в технике витражной эмали.

Традиционно эмаль сначала наносят в виде порошка или шликера, затем оплавливают. Гораздо быстрее сначала эмаль расплавить и заполнять ячейки каркаса изделия расплавом.

Для изготовления металлических каркасов изделий была разработана оснастка, позволяющая прокатывать, свивать, изгибать и пр., а, также, сваривать разрядом конденсатора (точечно или дугой) проволоку из титановых и светлых нихромовых сплавов. Эмаль наносилась либо на цельный каркас изделия (пуговицы), либо на отдельные фрагменты изделия (лепестки, листья, крылья и пр.) с последующей сборкой контактной или дуговой сваркой.

После включения установки на минимальном токе с помощью керамической мишени определяется пространственное расположение объёма наибольшей концентрации светового потока.

Световое пятно в фокальной плоскости (Рис. 4.4. (а) плоскость 1) должно быть 1-1.5 см.

Подготовка ванны расплава. На крайнем участке консольно закреплённой тонкостенной подложки из корундовой керамики формируется ванна расплава из эмали ТК-17 (чистой или с добавками). Ванна расплава должна быть расположена на 1-2 см ниже фокальной плоскости оптической системы установки.

Ток лампы (70-150 А) определяется потребными размерами ванны расплава.

Для упрощения дальнейших операций после расплавления и осветления расплава добавлением эмали в него формируется выпуклая поверхность ванны расплава.

Фрагмент каркаса, который предполагается заполнить расплавом, должен быть замкнутой ячейкой, ширина которой меньше ширины ванны расплава (длина, может быть много больше).

Далее каркас изделия частично или почти полностью погружается в ванну расплава. Металл каркаса прогревается, смачивается расплавом и заполнение ячейки каркаса осуществляется единовременным (пуговицы) или постепенным (крылья, листья) вытягиванием заполненного эмалью каркаса из расплава.

Толщина горячей мембраны эмали может быть выровнена дополнительным нагревом над ванной расплава (в области наибольшей концентрации светового потока).

При изготовлении относительно массивных изделий (пуговицы) возможно наращивание толщины слоя эмали посредством повторного окунания в ванну расплава с промежуточным охлаждением. При этом в случае охлаждения до температуры порядка 400 °С и менее на поверхности изделия под новым слоем покрытия может происходить кристаллизация. Этот процесс приводит к формированию на изделии прозрачного слоя с белой основой.



Рис. 4.6 Технологическая схема светолучевого изготовления изделий в технике «витражная эмаль» методом вытягивания изделия из расплава с последующим декорированием охлаждённого расплава в световом потоке

После охлаждения изделия может быть произведено визуально контролируемое декорирование изделия введением в световой поток.

Для предотвращения растрескивания изделия должен быть проведён релаксирующий отжиг либо в световом потоке, либо на керамической полочке при температуре 350-400 °С.

Далее проводят окончательное охлаждение и выходной контроль изделия.

На рис. 4.6 Приведена технологическая схема светолучевого изготовления изделий в технике «витражная эмаль» методом вытягивания изделия из расплава с последующим декорированием охлаждённого расплава в световом потоке.

4.5. Выводы

Применение светолучевого воздействия, а именно воздействия мощным потоком сфокусированного излучения дугового источника (дуговых ксеноновых ламп высокого давления) существенно расширяет возможности технического и художественного эмалирования.

Световое воздействие в режиме плавной регулировки мощности даёт широкий спектр возможностей по экспресс-эмалированию как плоских, так и объёмных небольших образцов, даёт возможность изготовления изделий в технике витражной эмали с сопутствующем декорированием охлаждённого расплава.

Световое воздействие в импульсно-периодическом режиме позволяет осуществлять как локальный ремонт дефектов эмалевого покрытия на холодном изделии (т.е. восстановление эмалевого покрытия на месте дефекта без послеоперационного отжига всего изделия), так и удаление эмалевого покрытия чугуновых изделий (для последующего традиционного эмалирования).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воздействие сфокусированным излучением дугового источника позволяет расплавлять кислотощелочестойкие эмали, наносить эмалевые покрытия на стальные изделия (с толщиной стали до миллиметра). Импульсно-периодическое светолучевое воздействие позволяет осуществлять локальный ремонт эмалевых покрытий на стальных изделиях и удалять эмалевые покрытия чугунных изделий.

Особенности высокоэнергетического воздействия сфокусированным излучением дугового источника, которые позволяют реализовать приведённые в работе технологии, определяются, прежде всего, существенной долей ультрафиолетового излучения в полихроматическом световом потоке, генерируемом ксеноновой короткодуговой лампой. Расплавление эмали светолучевым воздействием сопровождается сильной ионизацией как воздуха над расплавом, так и, видимо, самого расплава эмали. По мере увеличения плотности мощности воздействия возрастает степень возбуждения расплава и воздуха над ним. Это объясняет аномальное уменьшение поверхностного натяжения и скорость формирования эмалевого покрытия при светолучевом воздействии.

Эффективность разработанной установки может быть повышена заменой ксеноновой короткодуговой лампы на дуговой источник SWAR [122], который разрабатывался с учётом импульсного режима работы.

Для усовершенствования технологии ремонта дефектов эмалевого покрытия необходима разработка специализированной установки с возможностью комбинированного и попеременного плазменно-светового воздействия. Это позволит применить воздушное охлаждение дугового источника (что в разы снизит габариты и повысит удобство и надёжность) а также существенно упростит технологический процесс и повысит качество нанесения эмали на обработанное место дефекта.

Технология восстановления стеклоэмалевого покрытия на месте дефекта локальным воздействием высокоэнергетического источника, не требующая обжига всего изделия, позволит повысить эффективность технологического процесса

эмалирования и рациональной эксплуатации эмалированного оборудования. Это будет достигнуто за счёт уменьшения расхода энергии и трудозатрат при приведении в работоспособное состояние дефектного эмалированного химического, нефтедобывающего оборудования, эмалированных труб большого диаметра. Развитие таких технологий соответствует направлениям энергоэффективности и энергосбережения государственной программы Российской Федерации по приоритетным направлениям модернизации российской экономики

Разработанная установка и технологические методики перспективны в плане практического использования и дальнейшей модернизации с использованием новых дуговых источников излучения [122, 130] и комбинированного плазменно-светового воздействия.

Выводы по работе

1. Использование эллиптического отражателя для фокусировки излучения ксеноновой короткодуговой лампы позволяет осуществить энергетическое воздействие с плотностью мощности порядка 200 Вт/см^2 на площади до 3 см^2 , достаточное для расплавления кислотоустойчивых эмалей на стальных подложках толщиной до миллиметра, что делает возможным создание установок для реализации технологических процессов нанесения и обработки эмалевых покрытий.

2. Разработанная установка обеспечивает возможность воздействия на обрабатываемый объект с плотностью мощности некогерентного широкодиапазонного излучения до 12 кВт/см^2 в режиме ступенчато регулируемого постоянного воздействия и до 36 кВт/см^2 в импульсном и импульсно-периодическом режиме.

3. Установлено, что светолучевое воздействие сфокусированным излучением дугового источника с плотностью мощности порядка 200 Вт/см^2 позволяет наносить стеклоэмалевое покрытие на стальные изделия с толщиной металла до миллиметра с характеристиками покрытия, удовлетворяющими требованиям для их практического использования. Поверхность этих покрытий отличается отсутствием пор и приповерхностных пузырей.

4. Импульсно-периодическое воздействие сфокусированным излучением дугового источника с плотностью мощности $450\text{-}550 \text{ Вт/см}^2$, длительностью им-

пульса 0,1-0,5 секунды и периодом следования 0,5-1 секунда позволяет осуществлять локальный ремонт дефектов стеклоэмалевого покрытия стальных изделий с толщиной металла до 4 мм на холодном изделии без послеоперационного отжига всего изделия. Площадь дефекта до 2,5 см².

5. Импульсно-периодическое воздействие сфокусированного излучения ксеноновой дуговой лампы при плотности мощности воздействия 150-200 Вт/см², длительностью 0,5-1 с и с периодом следования 2-3 секунды на эмалевое покрытие чугунных изделий при площади воздействия 6-8 см² вызывает напряжения на границе эмаль-чугун, превышающие прочность сцепления покрытия. Эмалевое покрытие чугунных изделий удаляется по границе раздела чугун-эмаль.

6. Светолучевое воздействие позволяет, как нагревать небольшие объёмы титансодержащих эмалей до температур порядка 1100 градусов (то есть до состояния полной прозрачности), так и воздействовать на быстро охлаждённый расплав, вызывая тем самым как возникновение центров окраски, так и их визуализацию с помощью процессов ситаллизации, что даёт возможность изготовления изделий в технике витражной эмали методом вытягивания из расплава.

7. Светолучевое воздействие в режиме плавной регулировки мощности даёт широкий спектр возможностей по экспресс-эмалированию как плоских, так и объёмных небольших образцов.

Список литературы

1. Romanov B.P. Processes of self-organisation on structure-formation of glass-enamel coating under the effect of electromagnetic emission from electrophysical heating sources./V Russian-Chinese International Symposium “Advanced materials and processes”, Baikalsk, 1999, p.246.
2. Китайгородский И.И. Технология стекла, – М.: Стройиздат, 1967, - 623 с.
3. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов. –М.: ИНФРА-М, 2004. – 336.
4. AGC Flat Glass [Электронный ресурс]. – URL : <http://en.rglass.ru/> (дата обращения 30.03.2014).
5. Блюмен Л.М. Глазури. –М.: Стройиздат, 1954, - 171 с.
6. Герасимов В.В., Спирина О.В. Легкоплавкие боросиликатные глазури для строительной керамики и специального назначения. // Стекло и керамика, 2004. № 11, - С. 25-30.
7. Герасимов В.В., Спирина О.В. Современные легкоплавкие боросиликатные стёкла и глазури для майолики и гончарных изделий. // Стекло и керамика, 2004. № 6, - С. 26-29.
8. Патент № 2498951 Российская Федерация; C03C8/04, от 20.11. 2013. Глазурь для керамической плитки повышенной белизны / Афанасьев С.В., Махлай С.В.
9. Патент № 2458870 Российская Федерация; C03C8/04, от 20.08. 2012. Глазурь для майолики повышенной термостойкости / Щепочкина Ю.А.
10. Патент № 23292214 Российская Федерация; C03C8/04, от 20.07. 2008. Глазурь для покрытия изделий из фарфора и фаянса повышенной термостойкости / Щепочкина Ю.А.
11. Патент № 2307804 Российская Федерация; C03C8/10, от 10.10. 2007. Глазурь нефриттованная с пониженной температурой обжига. / Щепочкина Ю.А.

12. Патент № 2317270 Российская Федерация; C03C8/10, от 20.02. 2008. Глазурь для облицовочной плитки / Щепочкина Ю.А.
13. Патент № 2346899 Российская Федерация; C03C8/10, от 20.02. 2009. Глазурь фриттованная для керамики / Щепочкина Ю.А.
14. CERAMIC PORTAL [Электронный ресурс]. – URL : <http://ceramicportal.ru/> (дата обращения 13.04.2014).
15. Аппен А.А. Химия стекла. - Л.: Химия, 1974. - 352 с.
16. Патент № 2377197 Российская Федерация; C03C8/10, от 27.12. 2009. Эмаль для сплавов на основе серебра / Щепочкина Ю.А.
17. Патент № 2440934 Российская Федерация; C03C8/10, от 27.01. 2012. Эмаль с эффектом опалесценции для благородных металлов / Спиридонов Ю.А., Царева Е.В.
18. Царёва Е.В., Спиридонов Ю.А. Декоративные эмали по благородным металлам. // Стекло и керамика, 2011. № 9, - С. 40-41.
19. Царёва Е.В., Пирогова М.Ф., Спиридонов Ю.А. Глушеные и опаловые эмали по благородным металлам. // Стекло и керамика, 2011. № 11, - С. 29-30.
20. Спиридонов Ю.А., Царева Е.В., Будько Е. Эмали по благородным металлам// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – Т. XXIV, №6. – С. 47–50.
21. Спиридонов Ю.А., Царева Е.В. Особенности варки и выработки розовых опаловых эмалей// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. трудов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – Т. XXIV, №2. – С. 45–47.
22. Ходский Л.Г. Химически устойчивые стеклоэмали. – Навука і техніка, 1988. - 111 с.
23. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1990. - 576 с.
24. Бессмертный В.И., Минько Н.И., Крохин В.П. и др. Тенденции развития современных способов декорирования стекла и изделий из него. // Стекло и керамика, 2003. № 11. - С. 13-15.

25. Патент № 2431618 Российская Федерация; C03C8/04, от 20.10. 2011. Фритта эмали для стеклянной облицовочной плитки / Щепочкина Ю.А.
26. Патент № 2430032 Российская Федерация; C03C8/02, от 27.09. 2011. Экологически чистая эмаль для стеклянной облицовочной плитки / Щепочкина Ю.А.
27. Патент № 2328470 Российская Федерация; C03C8/00, от 10.07. 2008. эмаль для декорирования и маркировки стеклоизделий / Щепочкина Ю.А.
28. Шинкарёва Е.В. Безсвинцовые эмали для декорирования изделий из стекла. // Стекло и керамика, 2004. № 9. - С. 25-27.
29. Шинкарёва Е.В., Бычко Г.В. Химическая стойкость легкоплавких эмалей для декорирования стеклоизделий. // Стекло и керамика, 2005. № 9. - С. 31-32.
30. Радишевская И.И., Егорова Л.А., Шульпеков А.М., Верещагин В.И. Пигменты на основе молибдофосфатов железа и кобальта для легкоплавких эмалей. // Стекло и керамика, 2003. № 1. - С. 24-27.
31. Солнцев С.С. Защитные технологические и тугоплавкие эмали.-М.: Машиностроение, 1984. - 256 с.
32. Патент № 2312827 Российская Федерация; C03C8/02, от 20.12. 2007. Защитное технологическое покрытие для сталей и сплавов / Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В.
33. Патент № 2345963 Российская Федерация; C03C8/02, от 10.02. 2009. Защитное технологическое покрытие для сталей и сплавов / Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В.
34. Патент № 2404933 Российская Федерация; C03C8/02, от 27.11. 2010. Защитное технологическое покрытие для сталей и сплавов / Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В.
35. Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия и тугоплавкие эмали.- М.; Машиностроение, 1984, - 248 с.

36. Солнцев С.С., Розенкова В.А. Защитные технологические покрытия на основе стекла для термической обработки сталей и сплавов. // Стекло и керамика, 2006. № 11, - С. 29-33.
37. Солнцев С.С., Розенкова В.А., Митронова Н.А., Гаврилов С.В. Защитные технологические покрытия для термической обработки высокопрочных сталей типа вкс. // Стекло и керамика, 2011. № 10, - С. 28-31.
38. Патент № 2344098 Российская Федерация; C03C8/10, от 20.01. 2009. Способ создания защитного технологического покрытия для изделий из бериллия и его сплавов. / Розененкова В.А., Миронова Н.А., Каськов В.С.
39. Патент № 2317954 Российская Федерация; C03C8/02, от 27.02. 2008. Защитное технологическое покрытие с пониженной вязкостью для бериллия. / Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Каськов В.С.
40. Солнцев С.С. Защитные покрытия металлов при нагреве: Справочное пособие.- М.; Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009, - 248 с.
41. Солнцев С.С., Розенкова В.А. Защитные технологические покрытия на основе стекла для термической обработки сталей и сплавов. // Стекло и керамика, 2006. № 11, - С. 29-33
42. Bragina L. Glass Ceramic Coatings for Ferrous Metals Protection // Proc. of 20th Intern. Enamellers Congr., 15-19 May, 2005, Istanbul. – P. 23-34.
43. Фроленков К. Ю. Жаростойкие стеклокерамические покрытия для защиты от высокотемпературной газовой коррозии низколегированных сталей // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 4. – С. 415-421.
44. Ubertazzi A., Wojciecjowski N. Smalto Porcellanato. – Milano: Hoelpi, 2002. – 200 p.
45. Pagliuca S., Faust W.D., Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. – Mantova: Tipografia Commerciale, 2011, - 900 p.
46. Патент № 2307095 Российская Федерация; C03C8/06, от 27.09. 2007. Эмаль для чугуна и стали повышенной прочности на удар / Щепочкина Ю.А.

47. Патент № 2307805 Российская Федерация; C03C8/12, от 10.10. 2007. Эмаль для чугуна и стали повышенной термостойкости. / Щепочкина Ю.А.
48. Патент № 2326837 Российская Федерация; C03C8/06, от 20.06. 2008. Эмаль для чугуна и стали повышенной химической стойкости эмали. / Щепочкина Ю.А.
49. Патент № 2332369 Российская Федерация; C03C8/06, от 27.08. 2008. Эмаль для чугуна и стали сокращенной продолжительности варки и повышенной прочности на удар / Щепочкина Ю.А.
50. Патент № 2316508 Российская Федерация; C03C8/02, от 10.02. 2008. Эмаль для чугуна и стали повышенной абразивной стойкости, прочности на удар / Щепочкина Ю.А.
51. Патент № 2311366 Российская Федерация; C03C8/02, от 27.11. 2007. Эмаль для чугуна и стали повышенной растекаемости и блеска. / Щепочкина Ю.А.
52. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Estrin Y. et al. Silver nanoparticles; Environmental and human health impacts // Nanomaterials: Risks and Benefits Series: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Netherlands: Springer, 2009. P. 287-299.
53. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R. et al. A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization. //J. Mater. Sci. – Mater. Med. 2005. V. 16. P. 883 – 888.
54. Патент № 2311366 Российская Федерация; C03C8/02, от 27.11. 2007. Эмаль для чугуна и стали повышенной растекаемости и блеска. / Щепочкина Ю.А.
55. Патент № 2320580 Российская Федерация; C03C8/10, от 27.03. 2008. Эмаль для чугуна и стали повышенной прочности на удар. / Щепочкина Ю.А.
56. Патент № 2323900 Российская Федерация; C03C8/08, от 10.05. 2008. Эмаль для чугуна и стали с повышенной прочностью сцепления. / Щепочкина Ю.А.

57. Патент № 2332368 Российская Федерация; C03C8/04, от 27.08. 2008. Эмаль для покрытия стали, чугуна повышенной кислотостойкости / Щепочкина Ю.А.
58. Патент № 2207992 Российская Федерация; C03C8/00, от 10.07. 2003. Эмаль для покрытия чугунных и стальных санитарно-технических изделий с эффектом дезинфекции / Соболев В.М., Смирнов М.Ю., Цыганков С.В., Козина Н.А., Малахова В.В.
59. Лазуткина О.Р., Углинских М.Ю. Эмалирование металлов. – Екатеринбург, 2006. - 173 с.
60. Тавгень В.В., Родцевич С.П., Минкевич Т.С. Щелочные титаносиликатные стёкла для белых стеклоэмалей с повышенной коррозионной стойкостью. // Стекло и керамика, 2005. № 7, - С. 31-33.
61. Il boiler, un elettrodomestico da valutare meglio // Smalto Porcellanato. 2002. № 2. — P.20-21.
62. Quality requirements for enamelled hot water tanks (boilers) / Quality requirements of European enamel authority. 2 Edition. Hagen: DEV, 2004. — 138 p.
63. Брагина Л.Л. Разработка стеклоэмалевых покрытий для защиты внутренних баков электроводонагревателей / Л.Л. Брагина, О.В. Шалыгина, Я.А. Покроева // Информац. вестник ООО «УАЭ» «Стеклоэмаль и эмалирование металлов». 2010. № 5. — С. 61-69.
64. Vob E., Storch C. Bacteria grown evaluation on different materials // Proc. of 20-th International Enamellers Congress. Istanbul, 2005, P. 194-210.
65. Шалыгина О.В., Воронов Г.К., Лошко Г.А. Стеклоэмалевые покрытия с антибактериальным эффектом для защиты водонагревательной аппаратуры. // Стекло и керамика, 2012. № 10, - С. 34-36.
66. Саввова О. В., Брагина Л.Л. Антибактериальные стеклокомпозиционные покрытия для защиты стальных панелей специального назначения. // Стекло и керамика, 2010. № 4, - С. 27-29.
67. Лазуткина О.Р., Муллагаллиева Н.Б., Казак А.К. Эксплуатационные характеристики эмалей для труб. // Стекло и керамика, 2005. № 7, - С. 33-34.

68. Шкандратов В.И., Ким С. Анतिकоррозийная защита.// Нефтегозловая вертикаль, 2006, № 10,-С. 158-162.
69. Berdzhinishvili I.G. Glass Enamels for Oil- and Gas Pipelines. Prog. Of the 11th Inter. Conf. and Exhibition of the European Ceramic Society. 2009, Krakov. Poland. – P. 742 –744.
70. ALL BEST.RU [Электронный ресурс]. – URL: [http:// www.allbest.ru](http://www.allbest.ru) (дата обращения 25.04.2014)
71. Патент № 2318757 Российская Федерация; C03C8/10, от 10.03. 2008. Эмаль для нанесения на изделия декоративно-художественного назначения, посуды. / Щепочкина Ю.А.
72. Патент № 2304102 Российская Федерация; C03C8/00, от 10.08. 2007. Эмаль для изделий из стали, чугуна и др с пониженной склонностью к дефекту "рыбья чешуя". / Щепочкина Ю.А.
73. Патент № 2259328 Российская Федерация; C03C8/06, от 27.08. 2005. Эмаль для стальных изделий бытового и технического назначения, в том числе для эмалирования труб различного назначения из малоуглеродистой и высокоуглеродистой стали./ Казак К.В., Сиротинский А.А., Диденко В.В., Казак А.К.
74. Лазуткина О.Р., Казак А.К., Темерева А.А., Недополз С.О. Стеклоэмали на основе диатомитового сырья для стали. // Стекло и керамика, 2006. № 5, - С. 36-37.
75. Современные эмали [Электронный ресурс]. – URL:<http://alarida.com/ema.htm> (дата обращения 11.05.2014).
76. Патент № 2036868 Российская Федерация; C03C8/00, от 09.06. 1995. Эмаль для изоляции алюминиевой проводниковой разводки. / Ермолаева А.И., Кошелев Н.И., Ивлюшкин А.Н.
77. Патент № 2325358 Российская Федерация; C03C8/12, от 27.05. 2008. Эмаль для алюминия повышенной химической стойкости. / Щепочкина Ю.А.

78. Патент № 2013398 Российская Федерация; C03C8/00, от 30.05. 1994. Эмаль для алюминия повышенной химстойкости и термоустойчивости./ Щепочкина Ю.А.
79. Патент № 2213711 Российская Федерация; C03C8/00, от 10.10. 2003. Легкоплавкая эмаль по алюминию для эмалирования архитектурно-строительных изделий и бытовой посуды./ Яценко Е.А., Зубехин А.П., Шкуракова Е.А.
80. Патент № 2306280 Российская Федерация; C03C8/08, от 20.09. 2007. Эмаль для сплавов на основе молибдена, хрома, ниобия, ванадия и других металлов./ Щепочкина Ю.А.
81. Патент № 2306282 Российская Федерация; C03C8/12, от 20.09. 2007. Эмаль для сплавов на основе меди, никеля и других металлов повышенного срока службы эмалированных изделий. / Щепочкина Ю.А.
82. Патент № 2203233 Российская Федерация; C03C8/00, от 27.04. 2003. Электроизоляционная эмаль для деталей из нержавеющей стали./ Щепочкина Ю.А.
83. Патент № 2453513 Российская Федерация; C03C8/06, от 20.06. 2012. Электроизоляционная эмаль для деталей из нержавеющей стали (для изоляционного покрытия подложек различных типов)/ Семин М.А., Новоселова П.Н.
84. Патент № 2264994 Российская Федерация; C03C8/02, от 27.11. 2005. Электроизоляционная эмаль для деталей из нержавеющей стали, в частности, электродов генераторов озона. / Данилин В.В., Кокуркин М.П., Семин М.А., Смородин А.И.
85. Яценко Е.А., Зубёхин А.П., Веропаха И.В., Клименко Е.Б. Проблемы разработки технологии однослойных эмалей для стали на основе отходов. // Строительные материалы и изделия. 2009, № 4, - С.18-20.
86. Лазарева Е.А., Мамаева Ю.С., Тарарина М.О. Синтез Жаростойких стеклокристаллических покрытий с использованием высокоглинозёмистого отхода. // Стекло и керамика, 2008. № 3, - С. 21-23.

87. Щербина Н.Ф., Кочеткова Т.В. Глазурные покрытия на основе пироксеновых стёкол, полученных при совместном введении в их состав оксидов элементов II группы. // Стекло и керамика, 2014. № 3, - С. 26-29.
88. Жерновая Н.Ф., Бурчакова Ю.В., Жерновой Ф.Е., Мирошников Е.В. Легкоплавкие нефритованные глазури для строительной керамики. // Стекло и керамика, 2013. № 3, - С. 33-35.
89. Лазуткина О.Р., Казак А.К., Пушкарёва Е.А., Хайрисламова И.Ф. Низкотемпературные покровные эмали для стали и алюминия. // Стекло и керамика, 2008. № 2, - С. 32-33.
90. Казак К.В., Смирнов А.А. Состояние научных и технологических исследований и техники производства силикатно – эмалевых покрытий. Сб. докладов научно – технической конференции «Состояние и перспективы развития производства нового поколения силикатно – эмалевых покрытий для защиты металлоизделий от коррозии. Металл-Экспо-2006 ». – Екатеринбург: УрО РАН, 2007.
91. Lazutkina O.R., Kostenko M.G., Komarova S.A. and Kazak A.K. Durable power-effective glass-coatings for gas-liquid and energy-carrier pipelines. Glass and Ceramics 2007, Vol. 64, Nos. 3 – 4, P. 93 – 95.
92. Казак К.В., Казак А.К., Диденко В.В. Силикатно-эмалевые покрытия труб.// Энергетика региона, 2004. № 2,.-С.31-33.
93. Казак К.В. и др. Повышение надёжности трубопроводов. // Деловой север, 2008. №20,.-С.24 -26.
94. Казак К.В. Преимущества силикатно-эмалевого покрытия// Жилищно-коммунальный комплекс Урала.-2004.-№2.-С.21.
95. Казак К.В. Влияние оксидов ванадия на свойства силикатных эмалей. Сб. докладов научно – технической конференции «Состояние и перспективы развития производства нового поколения силикатно – эмалевых покрытий для защиты металлоизделий от коррозии. Металл-Экспо-2006 ». – Екатеринбург: УрО РАН, 2007.

96. Пат. 681406445 США. Antibacterial sol-gel coating solution, method for preparing antibacterial sol-gel coating solution, antibacterial articles, and method and equipments for preparing antibacterial articles; заявл. 01.05.2005; опубл. 10.14.2007. 3с.
97. Pignutti F., Zucchelli A., Poletti R. et al. Definition of a new range porcelain enamels with antibacterial power control. // XXI International Enamellers Congress. China, Shanghai, 2008. P. 20 – 28.
98. Raether F. Characterization of silver-modified material for the development of biofilm – inhibiting surfaces. Antimicrobial enamels. //Annual report Fraunhofer INC: Fraunhofer, 2005. P. 52 – 53.
99. Ji-Dong L., Yu-Bao L. Antibacterial effect and the mechanism of Cu^{2+} , Zn^{2+} bearing nano-hydroxyapatite. // Journal of Inorganic Material. 2006. № 1. P. 128 – 132.
100. Podjuklova J., Hrabovska K., Filipova M. Influence of the stainless and enameled surfaces on health human organism. //Prog. Of Int. Conf. «Surfaces treatment in enamelling technology»: Ostrava: VSB – Technical University of Ostrava, 2005. P. 7 – 12.
101. Саввова О.В., Брагина Л.Л. Влияние катионов переменной валентности на биоцидные свойства стеклоэмалевых покрытий. // Стекло и керамика, 2013. № 2, - С. 23-29.
102. Брагина Л.Л. Эмалирование металлов и проблемы экологии / 2014. Фундаментальные и прикладные аспекты создания биосферносовместимых систем [Электронный ресурс]. – URL : <http://ecology.gy-unpk.ru> (дата обращения 13.04.2014)
103. Белый Я.И., Минакова Н.А., Кисличная Р.И. О состоянии и перспективах разработки безборных эмалей // Информационный вестник ООО «УАЭ» «Стеклоэмаль и эмалирование металлов». – Днепропетровск, 2009. – Вып. 3. – С. 27-29

104. Минакова Н.А., Белый Я.И., Манко Г.И., Шевчук Н.С. Влияние оксидов щелочно – земельных металлов на свойства безборных титановых эмалей. // Стекло и керамика, 2010. № 7, - С. 24-27.
105. Wendel J. Adherence of Vitreous Enamel on Cast Iron // Proc. of 20th Intern. Enamellers Congr., 15-19 May, 2005, Istanbul. – P. 81-92.
106. Wendel J. A New Direct-On Enamel with Outstanding Hot Water Properties for Fittings// Proc. of 22th Intern. Enamellers Congr., 3-7 June, 2012, Cologne. – P. 180-191.
107. Пат. №2440934 Российская Федерация; C1, C03C 8/10, от 10.06.2010 Ювелирная эмаль/ Спиридонов Ю.А., Царева Е.В.
108. Яценко Е.А., Смолий В.А., Косарев А.С., Дзюба Е.Б., Глушко И.С., Гольцман Б.М. Физико-химические свойства и структура пеношлакостекла на основе отходов ТЭС. // Стекло и керамика, 2013. № 1, - С. 3-6.
109. Лазуткина О.Р., Казак А.К., Диденко В.В., Мирова Т.В. Эмалировочное производство. Екатеринбург : УрФУ, 2010. 127 с.
110. Варгин В.В. Технология эмали и эмалирования металлов. М. 1958. 398 с.
111. Романов Б.П., Артиш А.С., Зуев А.М., Алеутдинов А.Д. Способ удаления стеклоэмалевых покрытий с металлических изделий: А.с. 1791466.Рос. Федерация. Заявка №4710609, 03.06.1989; опубл. 30.01.1993, Б.И. № 4.
112. Steels for Enamelling Development Aiming at Global Cost Reduction and Environment Processes, an Arcelor Contribution to the Competitiveness of the Enamelling Industry / P. Gousselot, L. Duprez, P. Schouller P. Harlet // Proc. of 20th Intern. Enamellers Congr., 15-19 May, 2005, Istanbul. – P. 155-184.
113. Яценко Е.А., Селиванов В.Н. , Шепелев М.С. Эффективность нанесения стеклоэмалей методом электрофореза. // Стекло и керамика, 2004. № 10, - С. 36-38.
114. Шалыгина О.В., Брагина Л.Л., Миронова Г.И. Однофритные безникелевые стеклоэмалевые покрытия, получаемые по технологии POESTA. // Стекло и керамика, 2014. № 6, - С. 38-42.

115. Сайт ООО «Эмаль-Сервис» – URL <http://www.emalservice.com> (дата обращения 2.03.2015).
116. ОСТ 26.260.01-2001 Сосуды и аппараты стальные эмалированные. Общие технические условия; РД 24.201.05-90* Покрытия стекломалевого и стеклокристаллические. Методы заделки дефектов; ОСТ 26-01-166-84. Покрытия стекломалевого и стеклокристаллические. Методы исправления. М.: Минхиммаш, 1984.-91с.
117. Сайт Руссталь-Сервис – URL <http://russtall.ru/page/no-title> (дата обращения 2.03.2015).
118. Гришаев Р.В., Мирзаде Ф.Х., Хоменко М.Д. Численное моделирование нагрева и плавления микрочастицы лазерным излучением // Журнал техн. физики. – Т. 75, вып. 12. – 2005. – С. 124-143.
119. Леоненко Н.А., Ванина Е.А., Гальцов А.А., Капустина Г.Г., Швеи Н.Л. Воздействие лазерного излучения на золотосодержащие дисперсные среды и моделирование температурного поля процесса лазерной агломерации // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – Орел: Изд-во Орел ГТУ, 2010. № 5-2. – С. 83-91.
120. Иванцевский В.В., Батаев В.А. Связь параметров термических циклов, реализуемых в поверхностных слоях деталей машин, с глубиной упрочнения при воздействии объёмных концентрированных источников нагрева.// Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия.2009 -№10.-С. 30-34.
121. Волокитин О.Г. Особенности физико-химических процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов. / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин.// Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8.С. 71-76.
122. Алексеев Г., Духанин С. и др. Применение лазерно-световых технологий в наноиндустрии.-Наноиндустрия, 2008, № 1, с. 12-16.
123. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок // под ред. В.Я. Панченко. – М.: Физматлит, 2009. – 664 с.

124. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / Л.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков и др. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. – 462 с.
125. Еськов А.С., Олейник М.И., Шаброва Е.А. Стеклоэмалевые и стеклокристаллические покрытия для химической аппаратуры// Химическое и нефтяное машиностроение. 1983, N 9, с. 23-24.
126. Холодилин Н.Н. Эмалирование стальных и чугунных изделий. М.: Госстройиздат, 1962, 352 с.
127. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Изд. «Наука», Л., 1969, 822 с.
128. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Изд. «Наука», Л., 1972, 448 с.
129. Бажанов А.В., Фролов В.А., Федоров С.А., Пронин Н.С. Разработка специализированного оборудования для низкотемпературной пайки. – Сварочное производство, 2007, №11.
130. Коновалов О.В. Увеличение эффективности мощного полихроматического светового источника излучения
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/193.pdf>.
131. ОСТ 26-01-105-78 Покрытия стеклоэмалевые и стеклокристаллические. Методы испытания на термо- и морозостойкость.
132. ОСТ 26-01-1255-83 Покрытия стеклоэмалевые и стеклокристаллические. Методы испытания на коррозионную стойкость в кислотах и щелочах.
133. ОСТ 26-01-106-80* Покрытия стеклоэмалевые и стеклокристаллические. Методы определения толщины и сплошности.
134. ОСТ 26-01-750-80 Покрытия стеклоэмалевые и стеклокристаллические. Методы механических испытаний.

135. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1970, 512 с.
136. Алеутдинов А.Д. Устранение дефектов стеклоэмалевого покрытия воздействием сфокусированного светового излучения // Известия вузов. Физика.- 2013. Т. 56, № 1 / 2. – С. 285 – 286.
137. А.Д. Алеутдинов. Локальное восстановление стеклоэмалевого покрытия воздействием сфокусированного светового излучения. / Инженерия поверхности и реновация изделий: Материалы 13-й Международной научно-технической конференции, 03– 07 мая 2013 г., г. Ялта.– Киев: АТМ Украины, с. 5-7.
138. Романова Е.А., Конюхов А.И. Локальный нагрев стекла остросфокусированными фемтосекундными импульсами. Теоретическая Физика, 8, 2007.–С.201-203.
139. У.Д. Кингери. Введение в керамику. Москва:-Стройиздат, 1964,– 534с.
140. A.D. Aleutdinov Pulse light-beam technology of removal of defective glass-enamel coating of cast-iron bathtub. / Systems. Methods. Technologies. 2013 № 2 (18) p. 124-127.
141. S.A. Ghyngazov, A.D Aleutdinov, T.S. Mylnikova1, P.A. Luchnikov. Thermal shock removal of defective glass-enamel coating from cast-iron products. 2015 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 81 012069.
142. Гынгазов С.А., Алеутдинов А.Д. Эмали и их применение: Учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2014 – 57с.
143. Сиражиддинов Н.А., Иркаходжаева А.П. Глушеные титансодержащие глазури. - Ташкент: Изд. ФАН, 1988, 128 с.
144. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. - Челябинск: Изд. ЮурГУ, 1999, 256 с.
145. Способ декорирования изделий витражной эмалью. Патент Российской Федерации RU2245940 Романов Б. П. (RU), Алеутдинов А.Д. (RU), Отмахов В.И. (RU) C23D 10 Февраля, 2005.

Приложение 1

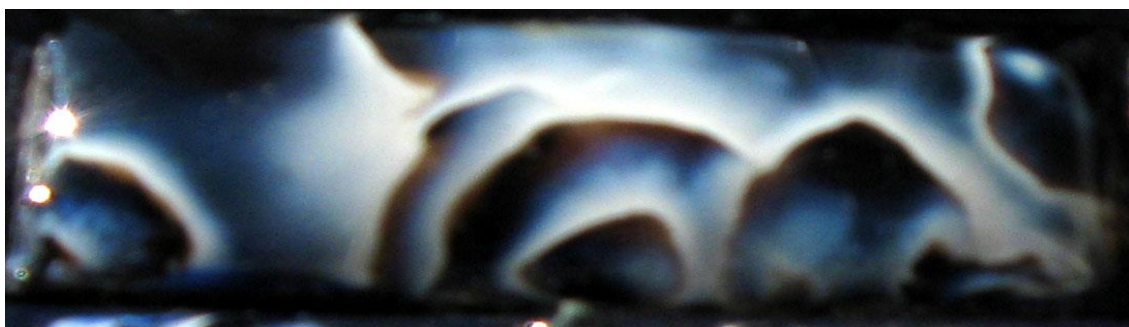


Рис. 1 Пластина. Эмаль ТК-17, подвергнутая многократному локальному проплавлению сфокусированным излучением ксеноновой короткодуговой лампы



Рис. 2 Пуговицы, изготовленные по технологии вытягивания из расплава с последующим декорированием

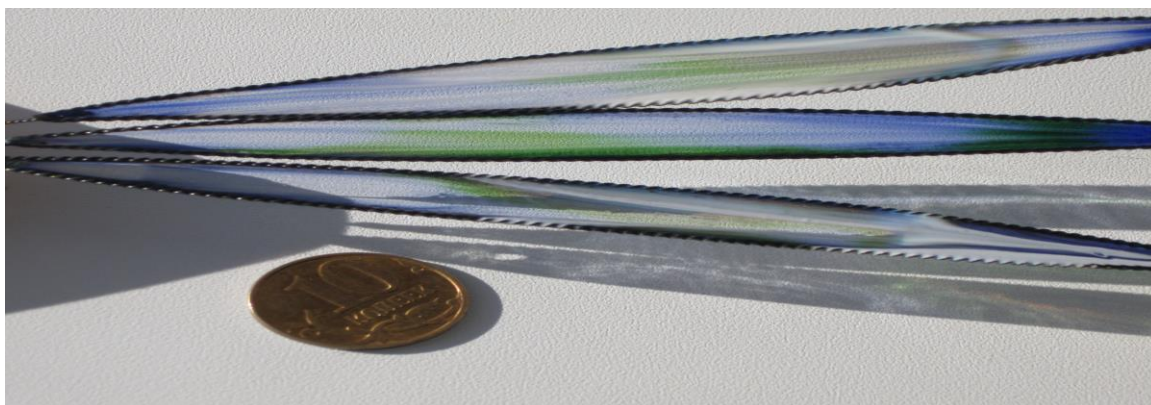


Рис. 3 Крылья стрекоз, изготовленные по технологии вытягивания из расплава с последующим декорированием



Рис. 4 Сувенирные изделия в технике витражной эмали. Стрекозы, цветок и сера-
фим

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ:

Зам. председателя
Томского научного
Центра СО РАН,
д.ф.-м.н.



Ю.А.Хон

СПИСОК ОСНОВНЫХ АКТОВ И ПРОТОКОЛОВ ВНЕДРЕНИЯ И ИСПЫТАНИЙ ПО ТЕМЕ ДИС- СЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ АЛЕУТДИНОВА А.Д.

№	Наименование	Год внедрения	Место внедрения	Кем утвержден документ
1	2	3	4	5
1	Акт передачи отчета о НИР «Совершенствование технологии восстановления стеклоэмалевых покрытий эмалированного оборудования» от 28.04.1984 (б/н)	1984	НИИ-Эмаль-химмаш, г. Полтава	Зам. директора НИИЭмальхиммаш, д.т.н. Еськов А.С.
2	Протокол совещания в Техническом управлении МЖКХ РСФСР от 13.11.1985 (б/н)	1985	МЖКХ РСФСР, Москва	Зам. начальника Технического управления МЖКХ РСФСР А.И. Самарцев
1	2	3	4	5

1	2	3	4	5
3	Протокол совещания в главном техническом управлении Минжилгражданстроя РСФСР, от 13.11.1987	1987	Минжилгражданстрой РСФСР, г. Москва	Зам. министра Минжилгражданстроя РСФСР, Анисимов В.А.
4	Протокол технического совещания Главтехпрогресса по вопросу разработки и внедрения оптико-лучевой установки для снятия старого эмалевого покрытия чугунных ванн, договор № 6 от 14.08.87.	1987	Минжилгражданстрой РСФСР, г. Москва	Заместитель министра жилищно-гражданского строительства РСФСР, В.А. Анисимов
5	Акт испытаний оптико-лучевой установки по скалыванию старого эмалевого покрытия с ванн, г. Томск, 1988, 15.11.1988 г.	1988	Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск	Зам. директора института физики прочности СО РАН, Н.Н.Апаров
6	Акт о передаче НИОКР «Разработка установки и технологии очистки старого стеклоэмалевого покрытия с чугунных ванн. Хоздоговор «Скол» № 20/87 в Республиканской научно-технической программе Р.08.02. По теме получено 2 изобретения. Томск, Республиканский инженерно-технический центр СО РАН; Москва, Трест «Оргремжилстрой» Минжилгражданстроя РСФСР	1988	Томск, Республиканский инженерно-технический центр СО РАН; Москва, Трест «Оргремжилстрой» Минжилгражданстроя РСФСР	Директор РИТЦ СО РАН, Пинкин В.Ф., Управляющая трестом «Оргремжилстрой» Кузнецова В.В.
7	Марийское Республиканское Проектно-промышленное строительное объединение «Маригражданэл» запрос о передаче технологии и участка от 4.11.1988, № 1133	1988	Трест «Маригражданэл», г. Йошкар-Ола	Управляющий трестом «Маригражданэл», Г.И. Александров

1	2	3	4	5
8	Письмо Ленинградского НИИ Академии коммунального хозяйства о присуждении 2-го места в конкурсе «Восстановление санитарно-технических приборов и арматуры». ЛНИИАКХ, 13.04.1988, № 290	1988	Ленинградский НИИ Академии коммунального хозяйства, г. Ленинград	Зам. директора ЛНИИАКХ К.Л. Новиков
9	Расчет экономического эффекта по теме «Исследование восстановления стеклоэмалевых покрытий на сантехприборах электрофизическими источниками нагрева», шмфр «Сантехника», ИФПМ СО РАН, 1985.	1985	ИФПМ СО РАН, г. Томск	Зам. директора института физики прочности СО РАН, Н.Н.Апаров
10	Акт о внедрении установки и методики по светолучевым технологиям в Томский политехнический университет, г. Томск	1997	Томский политехнический университет МО РФ, г. Томск	Первый проректор ТПУ, профессор Дульзон А.А.

1	2	3	4	5
11	Договор о выполнении плана-заказа для НПП «Керамосэт» согласно перечня товаров и услуг на 1997 г. (стеклоэмалевые покрытия и изделия) согласно Постановления главы администрации г. Томска от 11.01.1997 № 8	1997	НПП «Керамосэт», г. Томск, 1997	Директор НПП «Керамосэт», к.т.н. Романов Б.П., глава администрации г. Томска.

Экспертная комиссия:

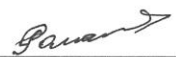
член диссертационного

совета Д212.209.08, д.т.н.  д.т.н. Козик В.В.

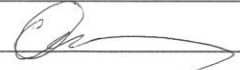
Научный руководитель,

д.т.н., директор ООО

«НПП Керамосэт»

 д.т.н. Романов Б.П.

доцент ТГУ, к.т.н.

 к.т.н. Отмахов В.И.

зав. лабораторией

НИИПП, д.т.н.

 д.т.н. Смирнов С.В.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2245940

СПОСОБ ДЕКОРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ВИТРАЖНОЙ
ЭМАЛЬЮ

Патентообладатель(ли): *Томский государственный
архитектурно-строительный университет (ТГАСУ)*
(RU)

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2003123865

Приоритет изобретения 29 июля 2003 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 10 февраля 2005 г.

Срок действия патента истекает 29 июля 2023 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1463805

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Устройство для ремонта покрытий эмалированных ванн"

Автор (авторы): Романов Борис Павлович, Таран Николай Григорьевич, Болотин Владимир Николаевич, Артиш Александр Станиславович, Мак Александр Петрович, Сапож Вера Васильевна, Костриц Андрей Игоревич, Борисова Валентина Георгиевна и Алеутдинов Александр Дмитриевич

Заявитель: ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СО АН СССР И ДРУГИЕ, УКАЗАННЫЕ В ОПИСАНИИ

Заявка № 4321920 Приоритет изобретения 25 июня 1987г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

8 ноября 1988г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

С.В. Мухоморов
Зинченко