

SAT-23-1-CT(R)-06

STUDYING OF INTERACTION BETWEEN MELT OF SODIUM METAPHOSPHATE
AND DROSS WAS FORMED IN THE PROCESS OF THE HOT DEFORMATION

Anna Cheremysynova, Yaroslav Kozlov, Irina Sknar, Lina Petrenko

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА НАТРИЙ МЕТАФОСФАТА
С ОКАЛИНОЙ, ОБРАЗОВАННОЙ В ПРОЦЕССЕ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Анна Черемисинова

Кафедра процессов, аппаратов и общей химической технологии
Украинский государственный химико-технологический университет
E-mail: Anna_Sokol_@i.ua

Ярослав Козлов

Кафедра энергетики
Украинский государственный химико-технологический университет
E-mail: and8705@yandex.ru

Ирина Скар

Кафедра процессов, аппаратов и общей химической технологии
Украинский государственный химико-технологический университет
E-mail: juvena2011@gmail.com

Лина Петренко

Кафедра химии и химической технологии высокомолекулярных соединений
Украинский государственный химико-технологический университет
E-mail: linapetrenko@gmail.com

Studying of interaction between melt of sodium metaphosphate and dross was formed in the process of the hot deformation. In order to develop formulations of technological lubricants for hot metal forming there have been carried investigations of chemical processes that take place between the dross and molten sodium metaphosphate in the area of high-temperature deformation by thermogravimetric and X-ray analyzes. Interactions between samples "air" dross and sodium metaphosphate was carried out in conditions of constant heating rate and isothermal conditions.

Keywords: "Air" dross, polymeric phosphates, X-ray diffraction.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные фосфаты благодаря своим уникальным свойствам применяют в различных отраслях промышленности, таких как: пищевая, косметическая, фармацевтическая, химическая, строительная и другие [2,5]. Перспективным является использование полимерных фосфатов в современных процессах горячей обработки металлов давлением (объемная штамповка, волочение, прокатка). Это в полной мере относится к трубопрокатному производству, а именно для горячей прокатки стальных бесшовных труб, которую на трубопрокатных агрегатах проводят применением технологических смазок [3,8].

Применение технологических смазок в процессах горячей обработки металлов давлением известно давно и требует постоянного совершенствования, разработки более эффективных технологических смазок. Выбор технологических смазок для горячей прокатки – достаточно сложная технологическая задача из-за того, что большинство смазок не являются термостабильными продуктами в диапазоне рабочих температур – 800÷1200°С.

Большинство известных технологических смазок не обеспечивают необходимую стойкость прокатного инструмента, приводят к получению труб с низким качеством внутренней поверхности, способствуют коррозионному поражению внутренней поверхности труб, обладают повышенной способностью к окислению в процессе трения, что приводит к

ухудшению смазочных свойств и высокой себестоимости. Существующие технологические смазки не обеспечивают необходимыми технологическими и эксплуатационными свойствами.

В процессе высокотемпературной деформации технологические смазки подают с помощью специальных устройств внутрь цилиндрической заготовки при температуре $800\div 1000^{\circ}\text{C}$ порциями по $20\div 50$ г. При этом в середине заготовки образуется слой окалины, на поверхности которой расплавляется смазка. При прокатке труб с помощью специальной оправки расплав технологической смазки покрывает тонким слоем внутреннюю поверхность цилиндрической заготовки [3].

В качестве основы для технологических смазок были выбраны полимерные фосфаты щелочных металлов, обладающие рядом уникальных свойств:

– способность переходить в расплавленное состояние в области температур горячей деформации;

– сохранение термостабильности в расплавленном состоянии;

– надежное смачивание металлической поверхности;

– обеспечение хорошей адгезии в системе металлическая поверхность – расплав полимерных фосфатов;

– способность в расплавленном состоянии растворять оксиды металлов (железа, никеля, вольфрама, титана, калия и т.д.), что предполагает возможность формирования на внутренней поверхности слоя защитного фосфатного покрытия.

Этими свойствами в полной мере обладают метафосфаты натрия, полученные дегидратацией натрия ортофосфата однозамещенного [11].

Поэтому целью данной работы является исследование химических процессов, протекающих между окалиной и расплавом натрия метафосфата в области высокотемпературной деформации с целью разработки необходимого состава технологической смазки, которая будет обладать не только повышенными антифрикционными свойствами, но и обеспечивать надежную противокоррозионную защиту внутренней поверхности труб.

ИЗЛОЖЕНИЕ

В данной работе использовали «воздушную» окалину, полученную путем выдувания ее струей воздуха из промышленных цилиндрических заготовок из стали марок Ст20, GrB, GrB42, 13ХФА, после их нагрева в кольцевых газовых печах при $t = 800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ на предприятии ОАО «Интерпайп НТЗ» (г. Днепр). Окалину перед исследованиями измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстия 50 мкм. Изучали отсеянную фракцию с частицами размером меньше 50 мкм [9, 12].

Фазовый состав «воздушной» окалины определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Дрон - 3.0 с применением $\text{CuK}\alpha$ – излучения.

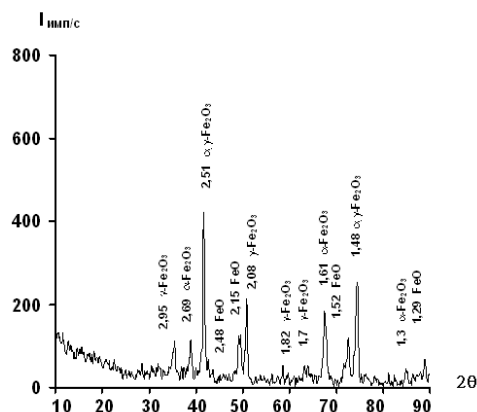


Рис. 1 – Рентгеновская дифрактограмма «воздушной» окалины

Из рентгенограммы образца (рис. 1) видно, что «воздушная» окалина содержит преимущественно, гематит (α - Fe_2O_3) и маггемит (γ - Fe_2O_3). Кроме этих фаз «воздушная» окалина содержит примеси FeO.

Исследования взаимодействия «воздушной» окалины и натрия метафосфата проводились на модельном образце отдельной формы полимерных фосфатов щелочных металлов $(\text{NaPO}_3)_n$.

Натрий метафосфат $(\text{NaPO}_3)_n$ получали нагреванием кристаллогидрата натрия ортофосфата однозамещенного в керамических юветках при температуре 700°C с последующей быстрой кристаллизацией расплава на поверхности

из нержавеющей стали. Натрий метафосфат дробили до порошкообразного состояния и хранили в эксикаторе над серной кислотой. Методом елюентной хроматографии определено, что натрий метафосфат содержал 86,93% масс. $(\text{NaPO}_3)_n$, примеси натрий пиррофосфата (3,9% масс.) и натрий триполифосфата (9,14% масс.) [13]. Исследование взаимодействия «воздушной» окалина с образцом натрий метафосфата проводили как в условиях постоянной скорости нагрева, равной $10^\circ/\text{мин}$, в условиях дериватографа системы Paulik в температурном интервале $20\div 1000^\circ\text{C}$, так и в изотермических условиях при температурах горячей деформации ($800\div 1000^\circ\text{C}$) в фарфоровых кюветах. Для исследования применяли такую модельную систему: «воздушная» окалина + 20% масс. $(\text{NaPO}_3)_n$.

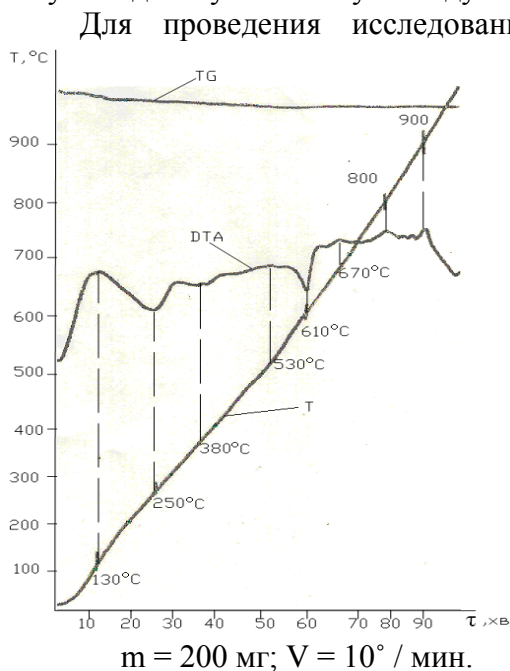


Рис. 2 - Термограмма модельной системы «воздушная» окалина (20% масс.) - натрий метафосфат

измельченных полифосфатов при температуре 10-130°C является сорбированной молекулярной.

Эндотермические эффекты при $t=250^\circ\text{C}$ и $t=380^\circ\text{C}$ можно отнести к растворению $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в кристаллах натрий метафосфата. Аналогичные эндоэффекты были описаны в работе [1].

Эндоэффект при $t=610^\circ\text{C}$ можно отнести к плавлению натрий метафосфата и его фазового превращения с образованием новой фазы.

В работе [1] показано, что при $t=610^\circ\text{C}$ уже при содержании в системе 2% моль. Fe_2O_3 выделяется новая фаза – смешанный натрий-феррум трифосфат- $\text{Na}_9\text{Fe}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$, содержащий 10 % мол. Fe_2O_3 . Эндоэффекты при $t=670^\circ\text{C}$, $t=800^\circ\text{C}$ и $t=900^\circ\text{C}$ свидетельствуют о ступенчатом ходе реакций взаимодействия в системе «воздушной» окалина с $(\text{NaPO}_3)_n$.

То есть, при $t > t_{\text{пл}}(\text{NaPO}_3)_n$ в модельной системе протекают следующие процессы:

- растворение окалина в расплаве натрий метафосфат;
- ступенчатое взаимодействие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в расплаве с получением смешанных полифосфатов;
- плавление смешанных полифосфатов с получением расплава с антифрикционными свойствами.

Из литературы [1] известно, что расплавленный натрий метафосфат является одним из лучших растворителей для многих оксидов металлов. Однако, растворимость железа (III) оксида в расплавленном метафосфате равна при $t=720^\circ\text{C}$ только 1,44 % мол. (2,26 % масс.) и

использовали термогравиметрический метод анализа [10]. Термограмма модельной системы «воздушная» окалина + 20% масс. $(\text{NaPO}_3)_n$ представлена на рис. 2.

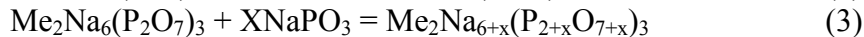
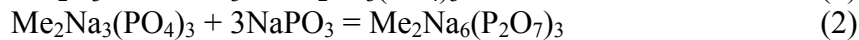
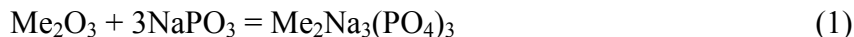
Как видно из рис. 2, при нагревании модельной системы первый экзотермический эффект на ДТА-кривой наблюдается при $t=130^\circ\text{C}$. Этот экзотермический эффект мы связываем с десорбцией сорбированной влаги из образцов. На поверхности измельченных образцов полимерных фосфатов формируется гидроксильный слой, содержащий энергетически равноценные первичные и вторичные гидроксиды. Такие гидроксиды на поверхности образцов становятся центрами сорбции молекулярной воды, которая содержится на поверхности за счет водородных связей [6].

Процесс адсорбции молекулярной влаги протекает без ее разрушения, что обусловлено присутствием в ИК-спектре измельченных полифосфатов полосы при 3440 см^{-1} . Следовательно, вода которая выделяется при нагревании

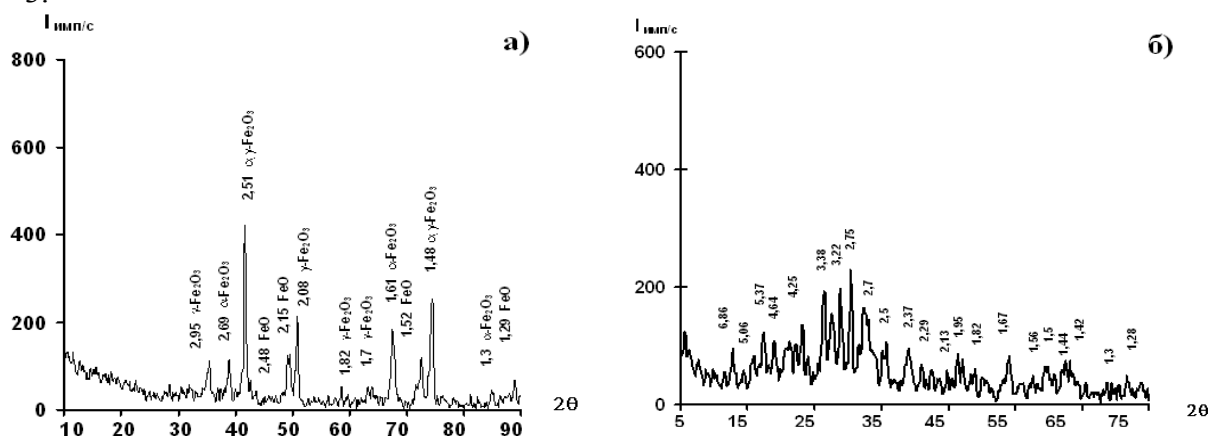
при температуре 10-130°C является сорбированной молекулярной.

уступает многим оксидам (PbO, CuO, ZnO, NiO и другим), но за счет химического взаимодействия Fe_2O_3 с $(NaPO_3)_n$ в расплаве она значительно увеличивается.

Согласно М.Кона [4] взаимодействие между оксидом трехвалентного металла и $NaPO_3$ можно описать реакциями:



В данной работе определение состава продуктов взаимодействия «воздушной» окалины с расплавом натрия метафосфата проводили следующим образом: в фарфоровую кювета загружали смесь натрия метафосфата и «воздушной» окалины (20% масс.). Смесь термообработывали в муфельной печи при $t=800^\circ C$ в течение 20 минут. Полученную стекловидную массу черного цвета охлаждали и измельчали. Рентгенограмму образца продукта взаимодействия записывали на рефрактометре Дрон - 3.0 в $CuK\alpha$ - излучении, рис. 3.



а - воздушная окалина; б - $(NaPO_3)_n$ + 20% воздушной окалины

Рис. 3 - Рентгеновская дифрактограмма «воздушной» окалины и продуктов ее взаимодействия с $(NaPO_3)_n$

Как видно (рис.3, б), на рентгенограмме отсутствуют межплоскостные расстояния при $d_{HKL} = 2,69; 2,51; 1,61; 1,48; 1,30 \text{ \AA}$ и межплоскостные расстояния при $d_{HKL} = 2,95; 2,08; 1,82; 1,70 \text{ \AA}$, которые характерны для $\alpha - Fe_2O_3, \gamma - Fe_2O_3$. А также межплоскостные расстояния при $d_{HKL} = 5,70; 3,0; 3,04 \text{ \AA}$, характерные для натрия метафосфата. То есть, в процессе взаимодействия практически вся окалина и натрия метафосфат вступили в химическую реакцию с получением смешанных полимерных фосфатов натрия - феррум.

Учитывая исследования [7], можно предположить, что продукт взаимодействия «воздушной» окалины с расплавом натрия метафосфата имеет состав - $Fe_2Na_{6+X}(P_{2+X}O_{7+X})_3$.

Учитывая результаты проведенных исследований расплав натрия метафосфата возможно использовать в качестве основного компонента для изготовления технологических смазок на основе полимерных фосфатов щелочных металлов и антиоксидантов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован процесс взаимодействия натрия метафосфата, как одной из форм полимерных фосфатов, с «воздушной» окалиной.

2. Установлено, что расплав натрия метафосфата, образованный в области температур горячей деформации, реагирует и растворяет феррум оксиды, содержащиеся в «воздушной» окалине.

3. Экспериментально доказано, что в зоне горячей деформации полученный расплав феррум фосфатов имеет свойства технологических смазок и указывает на возможность формирования на внутренней поверхности защитного слоя фосфатного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Беруль, С.И., Воскресенская, Н.К. «Взаимодействие окиси железа с метафосфатом натрия», Неорганические материалы, 1967, №3, С. 534-538.
- [2] Гончаров, Г., Страшинський, І., «Фосфатні препарати: цінні, корисні», Харч. і перероб. пром-сть, 2002, N 12, С. 24–25.
- [3] Грудев, А. П., «Трения и смазки при обработке металлов давлением», Справочник. – М.: Металлургия, 1982, 311 с.
- [4] M. Kohn, Anal. Chem Acta, 1953, № 9, С. 226.
- [5] Продан, Е.А., Продан, Л.И., Ермоленко, М.Ф. Триполифосфаты и их применение.- Минск.: Наука и техника, 1969, 536с
- [6] Степневская, Я.В., Кольцова, Е.Г., Малеванная, И.Н., Черемисинова, А.А., «Исследование гигроскопических свойств смесей фосфатов используемых в пищевой промышленности» Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2009, №4, С.189-192.
- [7] Thilo E. «Entwicklung der Chemie der oligomeren und polymeren Phosphate in ihren Grundzügen», Z. Chem, 1972, Bd. 12, N5, S. 169-174.
- [8] Патент 94340 Україна, МПК(2011.01) С 10 М 103/00, С 10 М 177/00. Мастило для прокатки сталних безшовних труб та спосіб його одержання / Черемисинова А. О., Панасенко С. П., Стеба В. К., Сорока П. Г. та інші; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. - N А 2010 01874; заявл. 22.02.2010; опубл.26.04.2011, Бюл. №8..
- [9] Черемисинова, А.О., «Дослідження взаємодії розплаву натрій пірофосфату з окалиною, утвореною в процесі гарячого оброблення металів тиском», Збірник Наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ), 2016, Том 80, Випуск 1, С. 18–21.
- [10] Черемисинова, А.А., Сорока, П.И., Волкова, С.А., Стеба, В.К., Степневская, Я.В., «Исследование химизма и кинетики процесса получения гексаметафосфата натрия из однозамещенного двухводного ортофосфата», Вестник Национального технического университета «ХПИ», Харьков, 2010, №11, С. 152-163.
- [11] Черемисинова, А.А., Сорока, П.И., Волкова, С.А., Стеба, В.К., Степневская, Я.В., «Математическое моделирование процесса получения триметафосфата натрия путем дегидратации однозамещенного ортофосфата натрия», Збірник Наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ), Одеса, 2010, №37, С.126-132.
- [12] Черемисинова, А. О., Сорока, П. Г., Стеба, В. К., «Дослідження дисперсного складу технологічних мастил на основі полімерних фосфатів», Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій], 2012, №. 41 (2), С. 206-211
- [13] Черемисинова, А.О., Степневская, Я.В., Стеба, В.К., Сорока, П.Г., «Розробка методики визначення кількісного складу високотемпературних технологічних мастил на основі неорганічних полімерних фосфатів методом елюентної іонообмінної хроматографії», Вопросы химии и химической технологии, Днепропетровск: УГХТУ, 2009, №6, С.100-103.

Для контактів:

К.т.н., доцент Черемисинова Анна Александровна, кафедра процессов, аппаратов и общей химической технологии ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, (+38096) 824-26-40, Anna_Sokol_@i.ua.

К.т.н., доцент Козлов Ярослав Николаевич, кафедра энергетики ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, and8705@yandex.ru.

К.х.н., доцент Скнар Ирина Владимировна, кафедра процессов, аппаратов и общей химической технологии ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, juvena2011@gmail.com.

К. х. н., доцент Петренко Лина Владимировна, кафедра химии и химической технологии высокомолекулярных соединений Днепропетровского национального университета имени Олеса Гончара, г. Днепр, linapetrenko@gmail.com.