

Исследование защитных свойств боратных покрытий

Карасик Алексей, Карасик Елена, Димитров Цветан,
Барсукова Владислава

Study of protective properties of borate coatings. The purpose was to study the effect of alkaline refractory oxides and the protective properties of borate glasses. As a criterion for assessing the effectiveness of the protective effect of weight gain took the value of metallic samples ($\Delta g, g / m^2$) by heating the coated up to 1200°C . The introduction of alkali oxides in the borate glass sharply increased weight gain. It showed the smallest increase alkaline borate coating K_2O . Investigation of borate glasses with additions of refractory oxides Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 and SiO_2 showed a decrease in weight gain samples with $90 g/m^2$ to $30 g/m^2$ in the system $B_2O_3 - SiO_2$ as protective coating from the high-corrosion can be used composition, wt. %: 65 B_2O_3 and 35 SiO_2 .

Keywords: High temperature corrosion, heat, metal, enamels, oxides, barrier properties, temperature, composition

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важнейшей научно-технической проблемой для многих отраслей экономики и, особенно, производства является продление срока службы и повышение устойчивости металлических материалов и конструкций к процессам коррозионного разрушения. Коррозия является наиболее распространенным видом разрушения металлов, поскольку она идет везде, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические конструкции. Поэтому разработка эффективных методов защиты от коррозии является актуальной научно-технической проблемой.

Газовая коррозия металлов при высоких температурах имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов. Например, металлической арматуры печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, аппаратов синтеза аммиака, а также при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких температурах [1].

Эффективным средством защиты металла от газовой коррозии при высоких температурах являются суспензионные покрытия, которые готовят из смеси стеклопорошка определенного состава со связующими добавками и наносят на холодную заготовку перед ее нагреванием. После высыхания суспензионного покрытия заготовку подвергают нагреву, при этом стекло оплавляется и образует на поверхности защитную пленку [2].

При правильно выбранном составе, образующаяся стеклянная пленка, может выполнять кроме защитных свойств теплоизоляционные и антифрикционные функции, что играет важную роль при использовании суспензионного покрытия в процессах обработки металлов давлением [3]. Использование защитно-смазочных покрытий позволяет снизить глубину дефектного слоя и тем самым сократить механическую обработку, уменьшить усилия деформирования и повысить качество изделий.

Более успешно проблема защиты металлов от коррозии в газах при высоких температурах решается относительно высоколегированных сталей, для которых подобраны составы стеклосуспензионных покрытий с высоким уровнем защитно-смазочных свойств [4]. Такими свойствами обладают в основном многокомпонентные борсодержащие стекла, которые постоянно изучаются.

Результаты комплексного исследования боратных стекол показывают [5], что в них образуются бинарные и более сложные бораты и другие соединения, а также имеется некоторое количество свободного B_2O_3 , что улучшает химическую стойкость и повышает твердость и прочность стекол.

Пригодность стекол для использования в качестве защитно-смазочных покрытий определяется в основном их составом. Стекла, содержащие более 70%

кремнезема и не более 10% щелочей, проявляют повышенную тенденцию к кристаллизации, так как с понижением температуры в пленке стекла образуются твердые отдельные кристаллы, которые вдавливаются в пластичный металл и приводят к появлению брака изделий.

При изучении стеклообразования легкоплавких малосвинцовых стекол на основе боратных систем и в системах B_2O_3 -PbO-MeO, где MeO-BeO, MgO, CaO, ZrO, SrO, CdO, BaO и Mn_2O_3 показано, что в таких боратных стеклах с ростом значений отношения кислорода к бору, в особенности при увеличении кислорода, склонность к кристаллизации расплава снижается [6].

В [7] отмечается, что склонность к кристаллизации снижается при введении в состав высококремнеземистых стекол таких оксидов как борный ангидрид и других.

Стеклоэмали эффективно защищают металл от коррозии во многих средах. Высокие защитные свойства эмалей обусловлены их практически абсолютной непроницаемостью для воды и воздуха, даже при достаточно длительном контакте, а также стабильностью при обычных и высоких температурах, что обуславливает их использование в трубопроводах различного назначения [8].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целью работы являлось исследование влияния щелочных и тугоплавких оксидов на защитные свойства боратных стекол.

Шихты для варки стекла составляли из материалов марки «чда» и «хч». Двуоксид кремния вводили в состав в виде кварцевого песка с содержанием SiO_2 - 99,7-99,9 мас.%, Борный ангидрид - в виде борной кислоты, а другие компоненты в виде углекислых солей или оксидов.

Варку стекол проводили в корундовых тиглях в силитовой печи при температуре 1250-1450 °С с выдержкой при максимальной температуре 20-30 минут. Сваренные и осветленные расплавы гранулировали сухим способом.

Полученные стекла измельчали в фарфоровой ступке до прохождения через сито с размерами отверстий 0,08 мм. Перед измельчением к стеклу добавляли часовьярскую глину и $NaNO_2$. Из полученного порошка каждого состава отдельно готовили водный шликер плотностью 1,6-1,8 г/см³, в который одноразово погружали металлические образцы цилиндрической формы из легированной стали диаметром 10 мм и высотой 15 мм, что обеспечивало получение во всех случаях слоя примерно одинаковой толщины. Образцы с покрытиями высушивали в сушильном шкафу при температуре 80-100 °С в течение 15-30 минут и хранили перед испытанием в эксикаторе.

В качестве критерия оценки эффективности защитного действия покрытий была принята величина привеса (Δg , г/м²) образцов при нагревании, который определяли весовым методом.

Температура нагрева образцов и продолжительность экспозиции при этой температуре были приняты равными соответственно 1200°С и 15 минут. Нагрев осуществляли в воздушной среде.

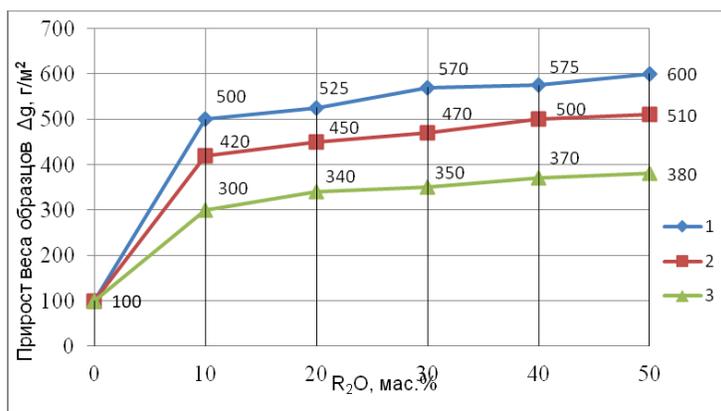
Были синтезированы щелочноборатные стекла системы $B_2O_3 - R_2O$, где R - Li; Na; K, для которых определяли значение привеса не только покрытий из синтезированных боратных стекол, но и из чистого борного ангидрида (рис. 1).

Значение прироста (Δg) щелочноборатных стекол увеличивалось с увеличением содержания щелочных оксидов. Причем, резкий рост значений Δg отмечен уже при вводе первых порций щелочных оксидов, что говорит о повышении газовой коррозии и снижении защитных свойств. При этом покрытие из чистого B_2O_3 оказывало лучшее защитное действие. При повышении содержания щелочей более 10% рост значений Δg происходил медленнее, но все равно газовая коррозия росла и привес образцов увеличивался.

Наименьшее защитное действие показали литиевые составы, затем натриевые, а калиевые стеклопокрытия показали наименьший привес, то есть лучшее защитное действие.

Таким образом, значения прироста веса после нагрева до 1200 °С увеличивались с увеличением содержания оксидов R₂O, а по влиянию на снижение защитных свойств щелочные оксиды можно расположить в ряд K₂O → Na₂O → Li₂O.

Практическая инертность расплава борного ангидрида послужила основанием для введения тугоплавких оксидов в боратное стекло. Были синтезированы стеклопокрытия системы B₂O₃ - R_mO_n, где R_mO_n - Al₂O₃; Cr₂O₃; TiO₂; SiO₂. Получить стекловидные сплавы удалось только в системе B₂O₃ - SiO₂, причем гомогенизация расплавов осложнялась с ростом содержания SiO₂ до 50% в значительной степени. В других составах были получены очень высоковязкие гетерогенные сплавы, которые не плавилась при 1200 °С, и поэтому введение оксидов Al₂O₃, Cr₂O₃ и TiO₂ более 30% было нецелесообразным.



1 – Li₂O; 2 – Na₂O; 3 – K₂O

Рис. 1 – Прирост веса образцов с покрытием щелочноборатной системы

Зависимость прироста металлических образцов от содержания тугоплавких оксидов в боратном стеклопокрытии представлена на рис. 2.

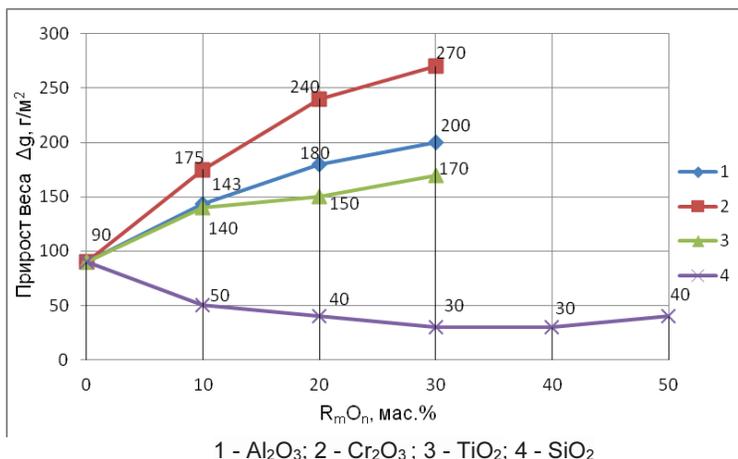


Рис. 2 – Зависимость прироста веса от количества тугоплавкого оксида

Эффективность защитного действия, как величина обратная приросту веса, покрытий с оксидами Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ была незначительной и уменьшалась с увеличением содержания оксидов. Это можно объяснить ростом тугоплавкости соответствующих сплавов, а следовательно ухудшением их способности наноситься равномерным сплошным слоем, из-за чего диффузия кислорода к металлу усиливалась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лучший результат по защитному действию показала система B₂O₃ - SiO₂. Значения прироста образцов с покрытием этой системы уменьшались с увеличением содержания SiO₂ и, следовательно, происходило улучшение защитного действия, которое соответствовало содержанию SiO₂ 30-40 мас.%. Дальнейшее повышение его содержания приводило к неравномерности защитной пленки при ее расплавлении и, как следствие, величины привеса возрастали.

Таким образом исследование боратных стеклопокрытий показало нецелесообразность использования щелочноборатных покрытий для защиты металлов от газовой коррозии.

Защитное действие боратных стекол повышается при введении оксида кремния. При увеличении его содержания до 30-40 мас.% прирост образцов после высокотемпературного нагрева уменьшался с 90 г/м² до 30 г/м². Поэтому покрытия этой системы могут защищать от высокотемпературной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / Г.М.Флорианович, А.В.Хорошилов. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с.

[2] Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия на основе стекла для термической обработки сталей и сплавов / С.С. Солнцев, В.А. Розененкова // Стекло и керамика. - 2006. - №11. - С. 29-33.

[3] Солнцев С.С. Защитные технологические покрытия для горячей обработки давлением сталей и сплавов / С.С. Солнцев, В.А. Розененкова, Н.А. Миронова // Стекло и керамика. - 2007. - №6. - С. 24-27.

[4] Патент 2275341 Россия, МПК С 03 С 8/14. Жаростойкое стеклокристаллическое покрытие с ситалловой структурой для никромовых сталей и сплавов / Лазарева Е.А., Машаева Ю.С., Бахчин А.А.; заявитель и

патентообладатель Гос. образ. учрежд. высш. проф. образ. Юж.-Рос. ГТУ. - № 2004137203/03; заявл. 20.12.2004; опубл. 27.04.2006.

[5] Брагина Л.Л. Синтез стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для покрытий, защищающих бронзу при выплавке /Л.Л. Брагина, Ю.О. Соболев //Стекло и керамика.-2005.-№9.-С.8-11.

[6] Бобкова Н.М. Легкоплавкие малосвинцовые стекла на основе боратных систем / Н.М. Бобкова, Г.Б. Захаревич, О.В. Кичкайло //Стекло и керамика.-2009.-№4.-С.9-11.

[7] Брагина Л.Л. Особенности структуры и закономерности процессов формирования стеклопокрытий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ / Л.Л.Брагина, О.В. Саввова // Стекло и керамика.-2009.-№7.-С.5-7.

[8] Лазуткина О.Р. Высоконадежные энергоэффективные стеклопокрытия трубопроводов для транспортировки энергоносителей, жидкостей и газов / О.Р.Лазуткина, М.Г.Костенко, С.А.Комарова [и др.] // Стекло и керамика, - 2007. - №3. - С. 23-25.

Для контактов:

К.т.н., ассистент Карасик Алексей, Кафедра оборудования и технологии пищевых производств, Украинский государственный химико-технологический университет (г.Днепропетровск), тел. (050)480-21-92, karalvit@mail.ru

К.т.н., доцент Карасик Елена, Кафедра химической технологии керамики и стекла, Украинский государственный химико-технологический университет (г.Днепропетровск), тел. (099)202-60-38, karalvit@rambler.ru

Доклад был рецензирован