SAT–LB-P-2-CT(R)-08

THE EFFICIENCY OF PROTECTIVE ACTIONS OF THE BOROSILICATE COATINGS

Assoc. Prof. Alexey Karasyk, PhD
Department of Equipment and Technology of Food Production, Ukrainian State University of Chemical Technology
Phone: +380504802192
E-mail: karalvit@mail.ru

Assoc. Prof. Olena Karasyk, PhD
Department of Chemical Technology of Ceramics and Glass, Ukrainian State University of Chemical Technology
Phone: +380992026038
E-mail: karalvit2015@gmail.com

Assoc. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD
Department of Chemistry and Chemical Technologies
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse, Razgrad Branch
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Abstract: *To study the protective properties of glasses in the system SiO_2 - K_2O - B_2O_3 in alkali-silicate glass with 20 wt.% K_2O, while maintaining the ratio of SiO_2 and K_2O were injected boron oxide. The effectiveness of the protective action of the coatings was determined by weighing the magnitude of gain (Δg, g/m2) while heating the samples with coating to 1200°C. the High efficiency of protective action have a protective borosilicate coating containing boron oxide and alkali oxide 20-30 and 5-15 wt.% respectively, which is characterized by a minimum gain of 20-22 g/m2*

Keywords*: Protective coatings, Glass, Heat, Gain, Borosilicates, Alkali oxides.*

ВВЕДЕНИЕ

Металлы и их многочисленные сплавы являются основными конструкционными материалами и широко применяются в различных областях науки и техники. Однако в процессе изготовления и эксплуатации под действием различных факторов они начинают разрушаться. Коррозия является наиболее распространенным видом разрушения, поскольку она идет везде, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические конструкции (Семенова, М., 2002). При нагреве металла между его поверхностью и окружающей средой происходит химическое взаимодействие, которое приводит к окислению поверхностного слоя, с образованием окалины сложного фазового состава и безвозвратным потерям металла. Чем выше температура нагрева, тем интенсивнее металлы и сплавы поглощают из воздуха кислород и азот, снижая пластичность металла и его коррозионную стойкость. Для удаления такого окисленного слоя, толщина которого может достигать нескольких миллиметров, приходится применять механическую обработку, что приводит не только к потерям металла, но и повышает трудоемкость получения изделий из него (Жук, М., 2006).

Для защиты металлов от высокотемпературной коррозии используют простые в применении стеклопокрытия, исследованию которых уделяется много внимания. Расплавленная пленка стекла состоит из сложных силикатных соединений с высокой вязкостью и низким коэффициентом диффузии, что снижает скорость диффузии кислорода к

поверхности металла и затормаживает процессы высокотемпературной газовой коррозии. Для повышения жаростойкости защитных покрытий исследовано влияние добавок шамота на микроструктуру и свойства стеклокерамики, полученной на основе силикатных отходов (Rozenstrauha I., Bajare D., Cimdins R., Berzina L., Bossert J., Boccaccini A., 2006).

Рассматривается новый подход к созданию высокотемпературных покрытий, который опирается на закономерности живой природы, и имеет аналогии с процессами фотосинтеза (Солнцев С., 2005). Это позволяет получать высокоэффективные стеклокерамические антиокислительные окситермогенные покрытия, которые рассчитаны на рабочие температуры до 2000 °С.

Изучение защитных стеклопокрытий для различных металлов показывает, что их состав существенно влияет на свойства и эффективность защитного действия (Брагина Л., Соболь Н., Воронов Г., Соболь Ю., 2005). Отмечается также положительное влияние оксида бора на получение легкоплавких стекол (Бобкова Н., 2006). Способность борного ангидрида к образованию легкоплавких стекол вызвана тем, что электронная структура иона B^{3+} позволяет ему принимать участие в образовании асимметричных групп, тем самым давая возможность иону O^{2-} лучше экранировать ядра других стеклообразователей.

Поэтому исследование эффективных методов защиты от высокотемпературной газовой коррозии является актуальной научно-технической задачей.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целью работы являлось исследование влияния ряда щелочных оксидов и оксида бора на защитные свойства силикатных стекол.

В шихты для варки стекла оксид кремния вводили кварцевым песком, борный ангидрид– в виде борной кислоты, остальные компоненты – углекислыми солями. Варку стекол осуществляли при температуре 1250-1450 °С. После грануляции стекла измельчали до крупности не более 0,08 мм и готовили водный шликер с добавлением часовъярской глины и $NaNO_2$ плотностью 1,6-1,8 г/см^3, в который для получения покрытия одинаковой толщины однократно погружали цилиндрические образцы из стали 12Х18Н10Т.

В результате ранее проведенных исследований установлено, что защитное действие боратных стекол повышается при введении оксида кремния. В связи с этим для снижения температуры варки и повышения экономической целесообразности изучены защитные свойства стекол тройной системы K_2O - B_2O_3 - SiO_2. В таблице 1 приведены составы, которые были использованы для получения боросиликатных защитных покрытий. Во всех составах при увеличении количества борного ангидрида сохраняли постоянным соотношение SiO_2/K_2O.

Таблица 1. Состав боросиликатных покрытий

Компоненты, мас.%	Номер состава										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
K_2O	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	-
B_2O_3	-	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
SiO_2	80	72	64	56	48	40	32	24	16	8	-

Эффективность защитного действия покрытий определяли весовым методом по величине привеса образцов (Δg, г/м^2) при нагревани до 1200 °С с выдержкой 15 минут. Чем выше привес тем менше эффективность защитного действия покрытия. Результаты определения привеса образцов, защищенных исследуемыми покрытиями, после обжига и остывания представлены на рис. 1.

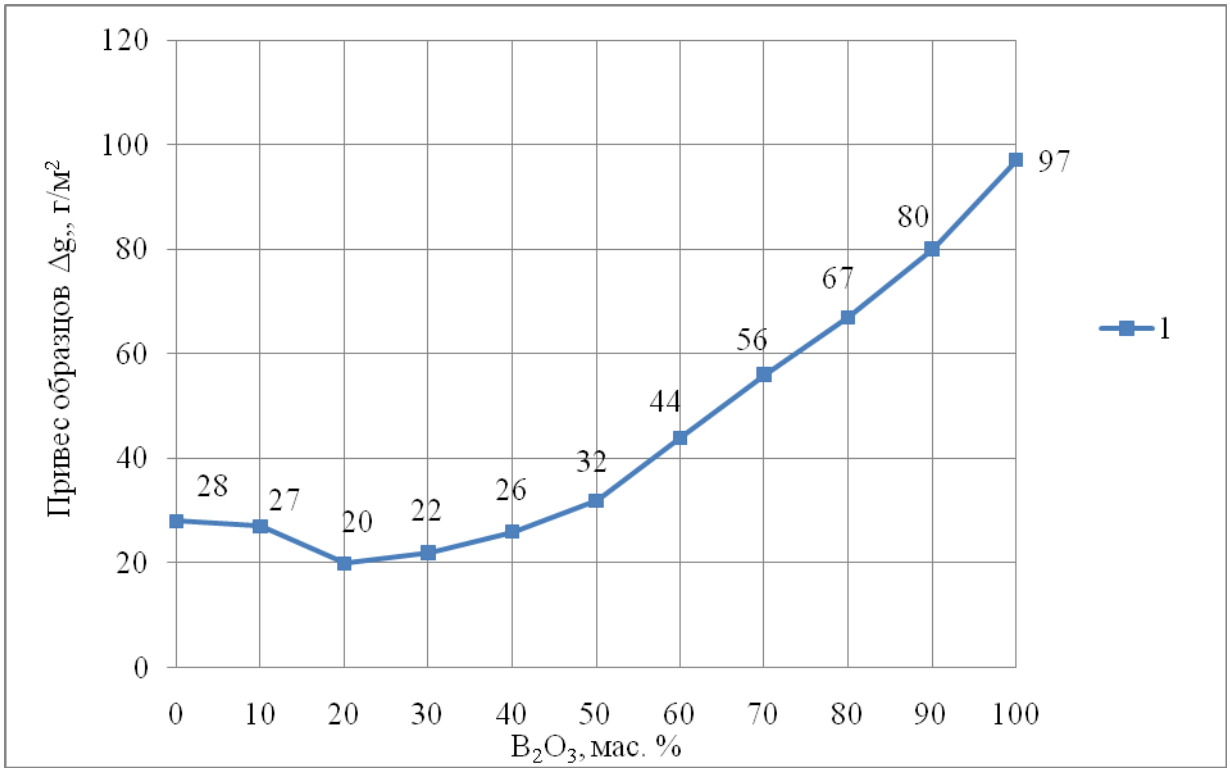


Рис. 1. Свойства покрытий системы K_2O – B_2O_3 – SiO_2

Величины привеса Δg показывают, что с ростом содержания B_2O_3 в стеклах до 20-30 мас.% их прирост заметно уменьшался и, следовательно, защитные свойства росли. Дальнейшее повышение содержания B_2O_3 вызывало увеличение привеса и снижение эффективности защитного действия покрытий. Последнее, очевидно, связано с диффузией кислорода через покрытие из-за разрывов стеклянной пленки и значительного снижения ее толщины, что может быть также объяснено, в соответствии с исследованиями некоторых авторов (Киян В., Аткарская А., 2007), образованием боратно-щелочных комплексов и повышением текучести покрытий.

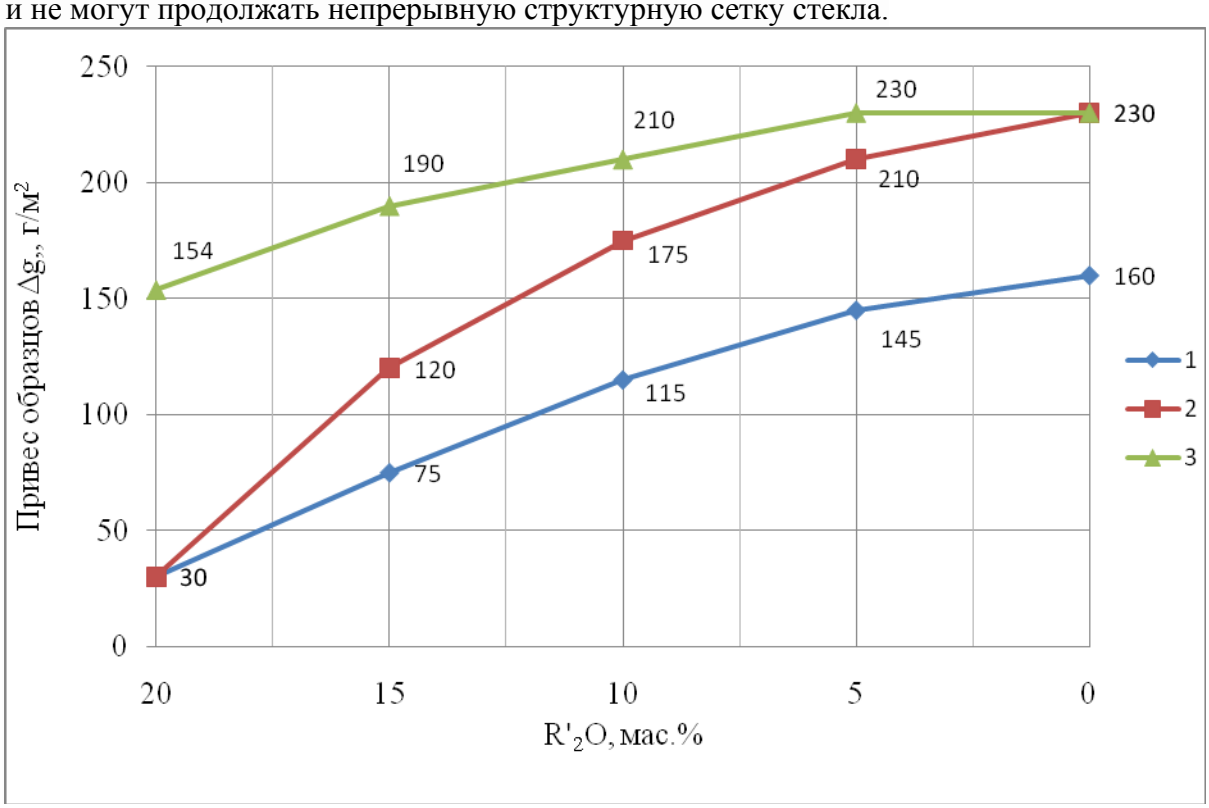
Следует отметить и резкое ухудшение защитных свойств исследуемых боросиликатных покрытий с увеличением B_2O_3 выше 50 мас.%. Ослабление структуры силикатного стекла происходит при встраивании треугольников $[BO_3]$ в разрывы основных связей между тетраэдрами $[SiO_4]$. Перестановка групп $[BO_3]$ требует высокой энергии активации и поэтому процес встраивания протекает медленно. К тому же в группах $[BO_3]$ ионы B^{3+} находятся в центре треугольников и их связи распространяются в двух измерениях, в то время как связи в группах $[SiO_4]$ распространяются в трех измерениях. Поэтому прочность боросиликатного защитного покрытия снижается.

Наличие в составе стекол одновременно двух щелочей в ряде случаев способствует улучшению свойств стеклообразных неорганических материалов. Поэтому значительный интерес представляло исследование полищелочного эффекта в защитных жаростойких покрытиях на стали.

Было изучено влияние постепенной замены одного щелочного оксида (R'_2O) другим (R''_2O) на значение привеса образцов Δg. Общее содержание щелочных оксидов сохраняли постоянным - 20 мас.%, с введением второго щелочного оксида с шагом 5 мас.% .

Как видно на рис. 2, привес образцов увеличивался в двухщелочных силикатных стеклах при замене K_2O на Na_2O или Li_2O и Na_2O на Li_2O, то есть положительный полищелочной эффект по отношению к этому свойству не обнаружен.

Наиболее вероятной причиной отсутствия эффекта двух щелочей в данном случае является нарушение сплошности структурной сетки силикатного стекла из-за образования значительного количества обрывочных связей, так как щелочные ионы имеют только одну связь и не могут продолжать непрерывную структурную сетку стекла.



$R'_2O + R''_2O$: 1 - $K_2O + Na_2O$; 2 - $K_2O + Li_2O$; 3 - $Na_2O + Li_2O$

Рис. 2. Влияние соотношения щелочных оксидов на свойства покрытий системы 80 SiO_2 – 20 ($R'_2O + R''_2O$)

К тому же высокая температура нагрева образцов приводит к усилению теплового движения частиц и разрушению сложных комплексов, образующихся между металлом и защитным покрытием, вследствие чего влияние щелочных окисидов на тонкую структуру и, следовательно, свойства расплавленных стеклопокрытий нивелируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработке и исследованию покрытий для защиты металлов от высокотемпературной коррозии уделяется большое внимание из-за значительных безвозвратных потерь последнего при нагреве под горячую обработку и термообработку. Наиболее экономичными и относительно простыми в применении являются стеклопокрытия, состав которых необходимо регулировать в зависимости от заданной температуры нагрева металла.

Высокой эффективностью защитного действия обладают боросиликатные покрытия с содержанием оксида бора и щелочного оксида 20–30 и 5-15 мас.% соответственно, что характеризуется минимальным привесом 20-22 г/м^2. Увеличение их количества в составе стекла повышает привес до 26-80 г/м^2 и, соответственно, снижает способность к качественной защите от высокотемпературной коррозии.

Введение в состав силикатных покрытий двух шелочных оксидов повышения эффективности защитного действия не показало.

REFERENCES

Bobkova N. (2006) low-melting glass based on lead-borate systems. *Glass and ceramics*. no. 3, pp. 8-14.

Bragina L., Sobol N., Voronov G., Sobol, Y. (2005) Effect of protective asteklopokety quality lost wax bronze. *Questions chemistry and chemical technology*. no 6, pp. 78 – 80, 202, 207, 212.

Gook, N. (2006) *Course in the theory of corrosion and protection of metals,* Moscow: OOO TID "Alliance", (in Russian).

Kiyan V., Atkarskaya A. (2007) Acid-base interaction of components in retrievability glass. *Glass and ceramics.* no 7, pp. 25 - 26.

Rozenstrauha I., Bajare D., Cimdins R., Berzina L., Bossert J., Boccaccini A. (2006) The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste. *Ceram.Int*. vol. 32, no 2, pp. 115-119.

Semenova I. (2002) *Corrosion and corrosion protection*. Moscow: FIZMATLIT, (in Russian).

Solntsev S. (2005) Oxotremorine high temperature ceramic coating. *Tech. I tekhnol. silicates*. no 1-2. pp. 2-11, 51.