

*Канд. техн. наук Т. Л. Карасик
(Национальная металлургическая академия Украины,
г. Днепропетровск, Украина)*

Влияние оксидов щелочноземельных металлов на свойства жаростойких покрытий

Введение

Исследованиям влияния состава силикатных шихт на свойства образующихся жаростойких покрытий уделяется большое внимание. Так, замена модификаторов в структуре вызывает увеличение удельной теплоемкости ΔC_p в порядке $Na > Ca > Mg$ [1].

На упрочнение стеклообразующего каркаса при введении оксида магния в кальцийсодержащую систему $Na_2O-CaO-MgO-P_2O_5-Al_2O_3-TiO_2$ указывается в [2]. Показано, что упрочнение стеклообразующего каркаса, увеличение вязкости и заметное уменьшение склонности к кристаллизации вызывают добавки MgO .

В работе [3] исследуется влияние соотношения CaO/MgO на структуру и свойства стеклокерамических глазурей и других материалов. Авторами установлено, что с уменьшением отношения CaO/MgO температура кристаллизации стекла повышается.

Исследование влияния соотношения MgO/CaO на микроструктуру и микротвердость стеклокерамических глазурей в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ показало, что в стеклах со средним значением соотношения MgO/CaO выделялось наибольшее количество α -кордиерита и наиболее совершенные по форме гексагональные призматические кристаллы, что соответствовало самым высоким значениям микротвердости [4].

Установлено также [5], что увеличение количества катионов Mg^{2+} или Ca^{2+} приводит к снижению степени полимеризации структурного каркаса и оказывает влияние на число немостиковых атомов кислорода, приходящихся на тетраэдр SiO_4 , и плотность стекол.

При исследовании барийсодержащих стекол установлено увеличение химической устойчивости, что во многом обусловлено образованием мостиковых связей $O^- \cdots Ba^{2+} \cdots O^-$ и способствует укреплению структуры [6].

Исследование влияния BaO на кристаллизацию бариевотеллуритных стекол показало [7], что с увеличением содержания

ВаО температура стеклования T_g повышается. В работе [8] определено, что введение в состав стекла двух или трех щелочноземельных оксидов способно изменить структуру и свойства стекол.

Установлено также [9], что введение двухзарядных модификаторов RO (SrO, MgO, CaO) в бороалюминатные стекла в количестве до 5 мас. % способствует изменению соотношения структурных групп $[BO_3]$ и $[BO_4]$ за счет перехода бора из тройной координации в четверную.

Таким образом, введение щелочноземельных оксидов позволяет регулировать свойства стекол, что является важным фактором при разработке жаропрочных стеклопокрытий.

Целью работы являлось исследование влияния оксидов металлов главной подгруппы II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева на вязкость, способность к защите металла от высокотемпературной коррозии и поверхностное натяжение силикатных покрытий.

Экспериментальная часть

Для приготовления опытных шихт жаростойких покрытий использовали кварцевый песок по ГОСТ 22551 Новоселовского месторождения Харьковской области, а также оксиды калия, бериллия, магния, кальция, стронция и бария, которые вводили в виде карбонатов марки «ч».

Варку стекла осуществляли в силитовой печи шахтного типа в корундовых тиглях по одинаковому температурно-временному режиму с выдержкой при 1400 °С 1 ч. Готовность получаемого стекла определяли пробой «на нить». Готовую стекломассу сливали на металлическую плиту и охлаждали на воздухе. Визуальным осмотром установлено, что все составы стеклообразны.

Вязкость расплава стекол определяли на ротационном вискозиметре, работающем по принципу вращающихся коаксиальных цилиндров, в температурном интервале 1280—980 °С через каждые 20 °С.

Для нанесения стеклопокрытия готовили шликер из тонкоизмельченного в агатовой ступке исследуемого стекла с крупностью не более 0,063 мм и раствора жидкого (растворимого) стекла с плотностью 1,163—1,185 г/см³. В качестве образцов использовали полутрубки из титанового сплава диаметром 42 мм с толщиной стенки 3 мм. Покрытие наносили путем окунания образцов в шликер с последующей сушкой на воздухе в течение суток.

Способность к защите металла от высокотемпературной коррозии определяли весовым методом по увеличению привеса образцов после высокотемпературного нагрева.

Результаты и их обсуждение

Общеизвестно, что во влиянии на характер изменения многих свойств силикатных покрытий, а также стекол важную роль играют свойства металлов, входящих в структуру покрытия, в частности, поляризационные явления. Исследовали свойства трех- и четырехкомпонентных стекол систем $\text{SiO}_2\text{—K}_2\text{O—R}^{2+}\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—R}^{2+}\text{O}$, в которых R^{2+} — катионы щелочноземельных металлов. Анализ некоторых характеристик металлов II группы главной подгруппы (таблица) позволяет сделать следующие заключения.

Таблица

Характеристика металлов II группы главной подгруппы

Элемент	Атомный номер	Ионный радиус, нм	Плотность заряда иона, Кл/м	Прочность связи $\text{R}^{2+}\text{—O}$, кДж · N_A (число Авогадро)
Be	4	0,034	282	263,97
Mg	12	0,078	123	155,03
Ca	20	0,106	92	134,08
Sr	38	0,127	80	134,08
Ba	56	0,143	70	134,08

В ряду металлов от бериллия (Be) к барию (Ba) по мере увеличения радиуса катиона, уменьшения силы его поля (плотности заряда иона) и прочности связи $\text{R}^{2+}\text{—O}$ должно ослабляться контрполяризующее воздействие катионов R^{2+} на структуру кремнекислородного каркаса и вязкость стекол должна повышаться.

Однако, как следует из рис. 1, вязкость снижается. Так как заряд катионов R^{2+} превосходит вдвое заряд R^+ при близких размерах, можно предположить, что в данном случае преобладающее влияние на структуру и свойства стекол получают поляризационные явления. В ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ поляризующее действие катионов быстро уменьшается, в то время как поляризуемость их усиливается. В том же направлении, по-видимому, происходит ослабление кремнекислородного каркаса стекол и, несмотря на обратное влияние возрастающих размеров катионов, уменьшение вязкости расплавленных стекол.

Поскольку вязкость является основным фактором, определяющим диффузионные процессы в расплавленных стеклах, то становится очевидной закономерность изменения эффективности защитного действия и коррозионной активности покрытий в зависимости от расположения атомов металлов II группы в Пе-

риодической системе элементов. Проведенные исследования показали, что коррозионная активность расплавленных стеклопокрытий изменяется аналогично изменению химической активности элементов главной подгруппы II группы, которая усиливается по мере увеличения размеров электронных оболочек атомов от бериллия к барию (рис. 2).

Как видно из представленных на рис. 1 и 2 зависимостей, изменение изученных свойств покрытий с увеличением заряда ядра атомов металлов II группы происходит закономерно. При переходе от Be к Ba коррозионная активность расплавов усиливается, эффективность защитного действия снижается и вязкость уменьшается.

Смачивание металла стеклом и сила сцепления покрытия с поверхностью металла в значительной степени зависят от величины поверхностного натяжения. В результате смачивания поверхностная энергия на границе расплав—металл уменьшается из-за молекулярного взаимодействия между силикатным расплавом и металлической поверхностью, что приводит к улучшению сцепления и, как следствие, к повышению защитных свойств стеклопокрытия.

В общем случае лучшее смачивание достигается при пониженном поверхностном натяжении силикатного расплава. Так как измерение поверхностного натяжения связано с определенными сложностями,

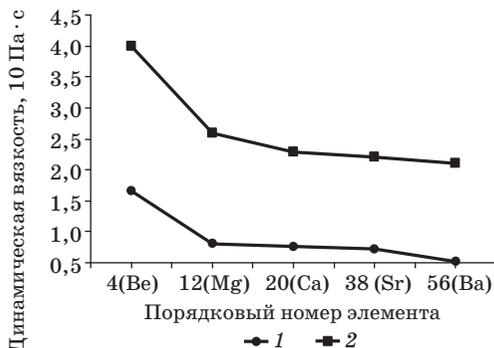


Рис. 1. Зависимость вязкости стеклопокрытий от природы щелочноземельного металла при температуре 1200 °С для состава:
1 — $48\text{SiO}_2 + 20\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{K}_2\text{O} + 20\text{RO}$;
2 — $64\text{SiO}_2 + 16\text{K}_2\text{O} + 20\text{RO}$

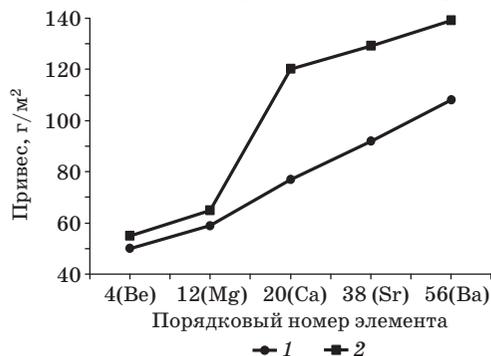


Рис. 2. Зависимость привеса образцов стеклопокрытий от природы щелочноземельного металла при температуре 1200 °С для состава:
1 — $48\text{SiO}_2 + 20\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{K}_2\text{O} + 20\text{RO}$;
2 — $64\text{SiO}_2 + 16\text{K}_2\text{O} + 20\text{RO}$

была определена теоретическая (расчетная) величина поверхностного натяжения (σ) для исследуемых составов жаропрочных стеклопокрытий.

Поверхностное натяжение характеризует интенсивность поверхностных межмолекулярных (межатомных, межионных) сил в стекольном расплаве и равно работе, которую необходимо затратить, чтобы образовать единицу новой поверхности. Поверхностное натяжение стеклообразующих расплавов обычно лежит в пределах от 220 до 420 мН/м [10]. Коэффициент поверхностного натяжения рассчитывали с точностью $\pm 1,5\%$ для температуры 1200 °С по известной формуле [11].

$$\sigma = \frac{\sum M_i \cdot \bar{\sigma}_i}{\sum M_i},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, мН/м; M_i — содержание в стекле каждого оксида, мол. %; $\bar{\sigma}_i$ — усредненные парциальные коэффициенты поверхностного натяжения соответствующих оксидов, мН/м.

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 3 и показывают, что все щелочноземельные оксиды повышают поверхностное натяжение в большей или меньшей степени. При этом с увеличением содержания щелочноземельных оксидов поверхностное натяжение увеличивается во всех случаях. Наибольшее увеличение, согласно расчету, вызывает введение оксида магния, а наименьшее — оксида бария.

Поэтому для улучшения сцепления с металлической поверхностью необходимо вводить оксиды бария, стронция или бериллия. Однако токсичность вышеназванных оксидов ограни-

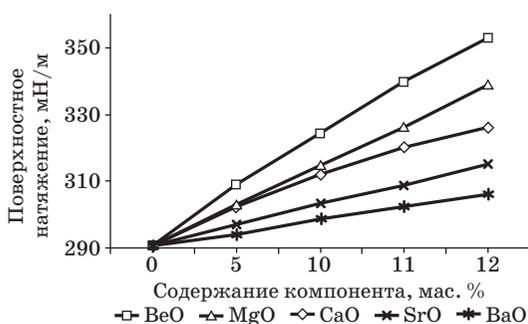


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от содержания щелочноземельных оксидов

чивает их применение в массовом производстве, но дает хорошие результаты при необходимости высокотемпературного безокислительного нагрева дорогостоящих и жаропрочных сплавов. В массовом производстве целесообразно щелочноземельные оксиды

вводить легкодоступным оксидом кальция, который имеет поверхностное натяжение немногим меньшее, чем оксид магния.

Выводы

Введение щелочноземельных оксидов в жаропрочные силикатные стеклопокрытия кратковременного действия систем $\text{SiO}_2\text{—K}_2\text{O—R}^{2+}\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—R}^{2+}\text{O}$ снижает вязкость и эффективность защиты металла от высокотемпературной коррозии тем больше, чем больше ионный радиус вводимого иона металла. С увеличением содержания щелочноземельных оксидов до 20 мас. % поверхностное натяжение увеличивается во всех случаях. Наибольшее увеличение вызывает введение оксида магния, а наименьшее — оксида бария.

Библиографический список

1. *Stoch L.* Thermal study of the influence of chemical bond ionicity on the glass transformation in $(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{MgO})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ glasses / L. Stoch, I. Wactawska, M. J. Sroda // *Therm. Anal. and Calorim.* — 2004. — Vol. 77, № 1. — P. 57—63.

2. *Peter W.* Crystallization and viscosity of phosphate melts in the system $\text{Na}_2\text{O—CaO—MgO—P}_2\text{O}_5\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ / W. Peter, V. Jurgen, K. Silke, R. Christian // *Glass Sci. and Technol.* — 2004. — Vol. 77, № 4. — P. 172—176.

3. *Hanning X.* A study on the preparation of CMAS glass-ceramics by in situ crystallization / X. Hanning, C. Yin, L. Huabin // *Mater. Sci. and Eng. A.* — 2006. — Vol. 431, № 1—2. — P. 191—195.

4. *Jose F.* Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor tiles / F. Jose, A. Javier // *Ceram. Int.* — 2005. — Vol. 31, № 5. — P. 683—690.

5. *Wactawska I.* Influence of MgO (CaO) on the structure of silicate-phosphate glasses TA and NMR study / I. Wactawska, M. J. Szumera // *Therm. Anal. and Calorim.* — 2006. — Vol. 84, № 1. — P. 185—190.

6. *Вятчина В. Г.* Современные технологии и материаловедение / В. Г. Вятчина, В. Л. Мамошин // Сб. науч. тр. Магнитогор. гос. техн. ун-та. — Магнитогорск : Изд-во МГТУ, 2003. — С. 10, 74—75.

7. *Esin C.* Crystallization behavior of $(1-x)\text{TeO}_2\text{—}x\text{BaO}$ ($x = 0.10, 0.15$ and 0.25 in molar ratio) glasses / C. Esin, I. Kobalci, M. L. Ovecoglu, G. J. Ozen // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 27, № 2—3. — P. 1797—1800.

8. *Tsugumitsu S.* Разработка безвредных для окружающей среды бессвинцовых стеклоприпоев в системе $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—ZnO—BaO}$ / S. Tsugumitsu // *Sekko, sekkai, semento, chikyu kankyo no kagaku = J. Soc. Inorg. Mater. Jap.* — 2006. — Vol. 13, № 322. — С. 190—196.

9. *Левицкий И. А.* Структура глазурных алюмоборосиликатных стекол / И. А. Левицкий, И. С. Битель // *Вестник БГТУ.* — 2005. — № 10. — С. 154—157.

10. *Аппен А. А.* Химия стекла. — Л. : Химия, 1970. — 352 с.

11. *Павлушкин Н. М.* Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская. — М. : Стройиздат, 1970. — 511 с.

Рецензент к. т. н. Хончик И. В.