

*Канд. хим. наук В. П. Журавель,
канд. техн. наук А. О. Карасик¹*

*(ГП «Научно-исследовательский и конструкторско-
технологический институт трубной промышленности
им. Я. Е. Осады», г. Днепропетровск, Украина;*

*¹ ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический
университет», г. Днепропетровск, Украина)*

Исследование высокотемпературных защитных покрытий

Введение

Разработке способов борьбы с окалинообразованием и газонасыщением металлов при технологических операциях нагрева и обработки уделяют большое внимание. Известны и используются различные мероприятия, предназначенные для этой цели. Наиболее простыми в применении являются высокотемпературные защитные покрытия, которые перед нагревом наносятся непосредственно на металлические заготовки или изделия в виде защитных обмазок.

Исследовано влияние добавок шамота на микроструктуру и свойства стеклокерамической матрицы, полученной из золы уноса, золы торфа и глины, при спекании по механизму вязкого течения [1]. Оптимальный состав защитного покрытия с добавкой шамота 20 % имел прочность при изгибе 72 МПа и большой интервал спекания ($\Delta T > 50^\circ\text{C}$).

Запатентовано жаростойкое покрытие с повышенной температурной устойчивостью, прочностью сцепления и термостойкостью при температуре эксплуатации 1000°C , формирующееся при комнатной температуре [2]. Применение такого покрытия обеспечивает повышение надежности работы деталей с покрытием в 1,5—2 раза, а также экологическую чистоту производства. Известны также стеклокристаллические покрытия [3], которые с целью получения сравнительно дешевого покрытия с высокими термомеханическими свойствами содержат отходы металлургического производства.

В работе [4] рассмотрен новый подход к созданию высокотемпературных покрытий, опирающийся на закономерности, выработанные живой природой, и имеющий аналогии с процес-

сами фотосинтеза. Разработаны высокоэффективные стеклокерамические антиокислительные окситермогенные покрытия, рассчитанные на рабочие температуры до 2000 °С.

В случае горячей деформации металлов предпочтительно применять защитные покрытия, обладающие антифрикционными свойствами и способные служить смазкой при обработке давлением. Такими покрытиями являются аморфные силикатные покрытия, поскольку стекла нашли широкое применение в качестве технологических смазок при горячей обработке давлением и, в первую очередь, при прессовании труб и профилей из различных металлов и сплавов [5].

К силикатным покрытиям предъявляется ряд требований. Они должны хорошо смачивать металл и не реагировать с ним; облегчать процесс горячей деформации; характеризоваться оптимальной величиной вязкости. Технология нанесения покрытий на металл и удаления с последнего не должна быть сложной, а сырьевые материалы для их получения должны быть недефицитными и дешевыми.

Лучшие результаты в отношении защиты от высокотемпературной коррозии получены при использовании силикатных расплавов с различной вязкостью, которые наносятся в виде суспензии и защищают стали и сплавы в широком температурном интервале [6]. Дисперсионной средой таких суспензий может являться водный раствор жидкого стекла или других вязущих компонентов.

Авторами [7] исследованы стеклоэмали на основе диатомитового сырья для стали и установлена возможность замены кварцевого песка при варке эмалевой фритты природной диатомитовой породой.

Определено [8], что вязкость защитных силикатных покрытий должна находиться в интервале 80—650 Па·с. При значении вязкости менее 70—80 Па·с наблюдалось сползание покрытия и нарушение его сплошности при нагреве в течение 40—60 мин. При вязкости в пределах 650—7600 Па·с достичь равномерного растекания расплава по поверхности металла не удавалось. Показано также, что успех защитного действия покрытий в значительной степени обусловлен подготовкой поверхности металла перед нанесением покрытия.

Как видно из вышеприведенных литературных данных, силикатные материалы широко применяются для защиты металлов и сплавов от высокотемпературной коррозии при технологическом нагреве. Целью работы являлось исследование влия-

ния щелочных оксидов на вязкость и эффективность защитного действия высокотемпературных покрытий.

Экспериментальная часть

В качестве сырьевых материалов для подготовки опытных составов высокотемпературных шликерных покрытий использовали кварцевый песок, карбонаты лития, натрия и калия. Количество вводимого щелочного оксида варьировалось от 10 до 50 мас. %. Варку исследуемых высокотемпературных защитных покрытий вели в силитовой печи шахтного типа при температуре 1300—1400 °С в течение 1 ч. Готовые расплавы гранулировали сухим способом на металлическую плиту. После остывания их измельчали в агатовой ступке и изучали вязкость и эффективность защитного действия полученных стеклопокрытий.

Измерение вязкости изготовленных расплавов проводили на ротационном вискозиметре, работа которого основана на принципе вращающихся коаксиальных цилиндров. Внешним вращающимся цилиндром является тигель с расплавленной стекломассой. Внутренним цилиндром, погруженным в расплав, служит молибденовый стержень, неподвижно закрепленный на упругой стальной нити. Вязкость расплава определяли по углу закручивания стальной нити.

Для получения шликера в агатовой ступке совместно измельчали подготовленный стеклопорошок крупностью менее 0,08 мм с 5 мас. % часов-ярской глины. После измельчения к порошку добавляли воду до получения суспензии плотностью 1,6—1,8 г/см³.

Огромное значение при защите металла от высокотемпературной коррозии имеет предварительная обработка его поверхности, так как большинство дефектов защитного покрытия связано с неудовлетворительной подготовкой металла. Основное значение имеют способы обработки, целью которых является обеспечение максимальной чистоты поверхности от жировых и сажистых загрязнений, а также сохранение адгезионных свойств. Наиболее широко применяют обезжиривание. Для повышения адгезионных свойств поверхности металла в качестве основного обезжиривающего компонента был выбран триполифосфат натрия. Известно, что триполифосфат натрия химически связывается с поверхностью металла и состоит из сросшихся между собой мельчайших кристаллов, разделенных порами ультрамикроскопических размеров. Такие кристаллы образуют

высокоразвитую шероховатую поверхность и обуславливают высокие адгезионные свойства, что позволяет не удалять его перед нанесением основного высокотемпературного шликерного защитного покрытия.

В подготовленный шликер одноразово окунали обезжиренные металлические образцы и после стекания остатков шликера высушивали их в сушильном шкафу при 100—120 °С до полного удаления влаги. Высушенные образцы помещали в муфельную печь и обжигали при температуре 1100—1200 °С с выдержкой 10 мин. После остывания определяли эффективность защитного действия покрытия. Критерием оценки эффективности защитного действия являлась величина привеса образцов при их нагревании весовым методом.

Результаты и их обсуждение

Изучение зависимости вязкости от температуры щелочно-силикатных стеклопокрытий показало, что при введении щелочного оксида вязкость во всех случаях снижалась, и тем больше, чем больше вводилось щелочного оксида (рис. 1). Наиболее резкое снижение вязкости наблюдалось при введении оксида лития более 40 мас.%, что приводило также к снижению защитных свойств литийсодержащего стеклопокрытия (привес образцов после обжига имеет наибольшее значение 450 г/м²). При уменьшении содержания оксида кремния за счет введения оксида натрия и калия вязкость изменяется плавно, что можно объяснить различием ионных радиусов щелочных катионов и предполагает их высокую защитную способность.

Различие в значениях вязкости щелочно-силикатных защитных покрытий с различными оксидами Me₂O, но одинаковым их

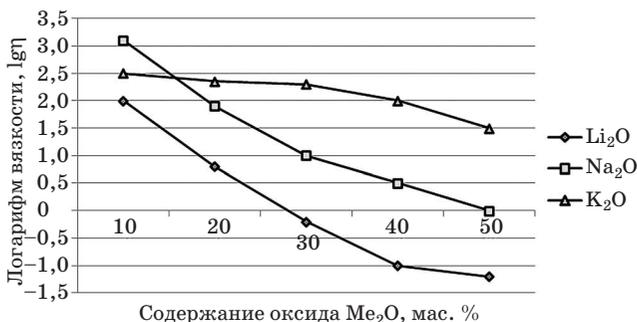


Рис. 1. Зависимости вязкости от содержания щелочного оксида

содержанием при температуре 1200 °С достигало 1,5—2,5 порядков.

Коррозионная активность щелочно-силикатных стеклопокрытий возрастала с увеличением содержания щелочного оксида. Наибольшую активность по отношению к металлу показали защитные покрытия, содержащие оксид лития, наименьшую активность — составы с оксидом калия.

Эффективность защитного действия стеклопокрытий снижалась с увеличением содержания щелочного оксида, независимо от его природы, что видно на рис. 2.

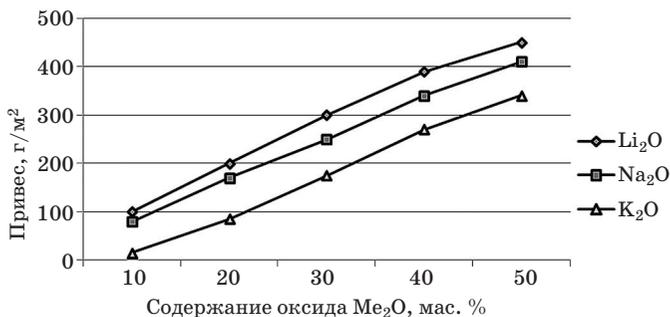


Рис. 2. Зависимость привеса образцов от содержания щелочного оксида

Наименьшее защитное действие проявили литиевые стеклопокрытия, несколько лучше в этом отношении натриевые составы и наиболее эффективным защитным действием характеризовались калиевые стеклопокрытия.

Сравнение привеса обожженных образцов, защищенных щелочно-силикатными покрытиями, и без покрытий показало, что привес образцов с покрытиями, с содержанием щелочных оксидов 30—50 мас. % намного больший. Это говорит о более интенсивном взаимодействии металла со щелочными оксидами, чем с кислородом атмосферы, и позволяет сделать вывод о граничном содержании щелочных оксидов.

Заключение

Исследование высокотемпературных щелочно-силикатных защитных покрытий показало, что с возрастанием вязкости защитные свойства щелочно-силикатных покрытий усиливаются (значения привеса уменьшаются).

Наибольшим защитным действием при нагреве до 1100—1200 °С обладают калийсодержащие составы. Причем защитные свойства улучшаются по мере снижения содержания K_2O , что сопровождается увеличением их вязкости.

Библиографический список

1. The influence of various additions on a glass-ceramic matrix composition based on industrial waste / Rozenstrauha I., Vajare D., Cimmins R. [etc.] // *Ceram. Int.* — 2006. — Vol. 32, № 2. — P. 115—119.
2. Пат. 2273609 Россия, МПК С 03 С 8/22. Жаростойкие покрытия / Солнцев С. С., Исаева Н. В., Швагирева В. В., Соловьева Г. А.; заявитель и патентообладатель Федерал. гос. унитар. предприятие ВНИИ авиац. матер. — № 2004126263/03; заявл. 01.09.2004; опубл. 10.04.2006.
3. Пат. 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.
4. Солнцев С. С. Окситермосинтез высокотемпературных стеклокерамических покрытий / С. С. Солнцев // *Техн. и технол. силикатов.* — 2005. — № 1—2. — С. 2—11, 51.
5. Медведев М. И. Производство трубных изделий для термокарманов / М. И. Медведев, Т. Л. Карасик // *Металлургическая и горнорудная пром-сть.* — 2000. — № 5. — С. 54—55.
6. Медведев М. И. К расчету некоторых ограничивающих факторов процесса горячего прессования труб / М. И. Медведев, Т. Л. Карасик // *Металлургическая и горнорудная пром-сть.* — 2002. — № 8. — С. 52—55.
7. Стеклоэмали на основе диатомитового сырья для стали / [Лазуткина О. Р., Казак А. К., Темерева А. А., Недополз С. О.] // *Стекло и керамика.* — 2006. — № 5. — С. 36—37, 43.
8. Карасик Т. Л. Совершенствование технологии подготовки поверхности заготовок для горячего прессования труб из жаростойких сплавов / Т. Л. Карасик, М. И. Медведев, В. П. Журавель // *Металлургическая и горнорудная пром-сть.* — 2006. — № 1. — С. 53—56.

Рецензент к. т. н. Солошенко Л. Н.