

Защитные покрытия для металлических конструкций печного оборудования на базе золь-гель технологий

Панасюгин А.С.¹, Цыганов А.Р.², Машерова Н.П.²

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный технологический университет

Современные технологии требуют применения материалов, отвечающих самым разнообразным требованиям. Очень часто от деталей механизмов требуется способность противостоять коррозионным факторам и термическим нагрузкам одновременно. Практически на всех машиностроительных заводах имеются плавильные и термические печи, металлические конструкции которых корродируют, а теплоизоляционная футеровка разрушается под действием высоких температур. Для повышения уровня защищённости металлические конструкции обрабатываются специальными термостойкими материалами.

Специальные составы с содержанием жаропрочного стекла и композитных материалов. Их можно отнести к жароустойчивым, так как они применяются в специальных производствах и выдерживают температуру от 650 до 1000 °С [1]

Почти все термостойкие покрытия обладают следующими техническими характеристиками:

Температуростойкость: от 120 до 1000 градусов.

Рекомендуемая температура нанесения до + 40 °С.

Время высыхания зависит от марки покрытия, температуры воздуха и условий высыхания, от 20 минут до 72 часов.

В настоящее время интенсивно развивается новое направление в технологии получения керамики и неорганических композитов – формование материалов из растворов на базе золь-гель процессов, сущность которых заключается в применении золь – коллоидных растворов различных оксидов и оксигидратов металлов. В определенных условиях эти золи превращаются из жидкого состояния в твердое.

Сегодняшняя золь-гель-технология – это способы получения много компонентных гелей высокой однородности и чистоты и последующего превращения геля (без стадии плавления) в пленки, волокна, порошки, монолитные и пористые изделия. В качестве исходных продуктов для получения гелей в стеклообразных силикатных системах могут быть использованы кремниевые гидрозоли и алкосиланы.

Нанесение пленок из золь и суспензий можно осуществить, используя известные способы нанесения покрытий из растворов: распыление и пульверизация.

Один из наиболее распространенных примеров использования золь-гель связующего это этиловый эфир ортокремниевой кислоты, или сокращенно тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для проведения реакции гидролиза которого используют воду.

В процессе образовавшиеся молекулы гидроксидов кремния ($\text{Si}(\text{OH})_4$) взаимодействуют между собой, превращаясь в олигомеры и образуя в растворе (золе), устойчивую неорганическую полимерную сетку, состоящую из связей $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$.

Во время созревания золя происходит поликонденсация:

Особенностью пленок, нанесенных из золь на основе ТЭОС, содержащих неорганические компоненты, является то, что после удаления растворителей на подложке формируется пленка ксерогеля, представляющая собой полисилоксановую матрицу с равномерно распределенными в ней молекулами (или агрегатами молекул) модифицирующих соединений – неорганических допантов.

Пример технологических особенностей проведения золь-гель процессов при создании стекловидных электроизоляционных покрытий для пластин с повышенной термической стойкостью (температуроустойчивостью).

Растворы готовят смешиванием расчетного количества солей и дистиллированной воды. В качестве солей используют нитраты ряда металлов. Для получения таких золь-гелей необходимо рассчитать составы исходных компонентов, претерпевающих в процессах золь-гель синтеза химические превращения.

Наиболее часто в золь-гель технологиях используются тугоплавкие оксиды: Al, Si, Zn, Ti и др.

В ходе выполнения работ [2] установлено, что при проведении металлургических процессов в определенных условиях могут образоваться пары неорганических кислот таких, как серная, азотная в некоторых случаях соляная. В ходе взаимодействия с защитными составами, в частности содержащими хром и цинк, могут образоваться соединения способные под действием температуры возгораться и поступать в окружающую среду.

Шунгитовые породы являются весьма перспективным сырьем для металлургии. Это обусловлено следующими моментами.

Соотношение основных компонентов породы - углерода (30%) и кремния (55%) близко к стехиометрическому, необходимому для реализации восстановительных процессов в системе Si-C-O кремния и карбида кремния.

Шунгитовый углерод обладает аморфной структурой, устойчив против графитации и сохраняет высокую реакционную способность во всем интервале температур реальных металлургических процессов.

В термических процессах между углеродом и силикатами происходит интенсивная окислительно-восстановительная реакция с образованием металлического кремния $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$ или карбида кремния $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$.

Исключительно благотворное влияние на кинетику и энергетику восстановительных реакций в системе Si-C-O оказывает специфичная структура шунгитовых пород. Структура шунгита Заожогинского месторождения (Карелия, Россия) представляет собой равномерное распределение силикатных минералов с размерностью частиц менее 10 мкм в углеродной матрице

Шунгитовая порода обладает высокой механической прочностью (800-1200 кг/см²), малой истираемостью

Для производства SiC с целью последующей переработки последнего в огнеупорные и химически стойкие конструкционные материалы, а также для использования в качестве наполнителя в огнеупорных массах и в качестве восстановителя.

Установлено, что коэффициент замены кокса шунгитом составляет в среднем 1т/т. Доля кремния шунгита, переходящего в чугун составляет 88,5%. С ростом содержания кремния в чугуне коэффициент замены кокса повышается.

При выплавке передельного чугуна оптимальным является расход шунгита в 20 кг на 1 тонну чугуна, при выплавке литейного чугуна расход шунгита составил до 100 кг на 1 тонну чугуна.

В пирометаллургии положительную оценку получают следующие свойства шунгита:

- высокая плотность (2,3-2,4 г/см³) благодаря чему шунгит глубже погружается в расплав и меньше окисляется кислородом печных газов;
- шунгит не содержит заметного количества примесей, ухудшающих качество товарного никеля (цинк, свинец, теллур и др.)

В таблице 1 приведены защитные составы покрытий полученных золь-гель методом.

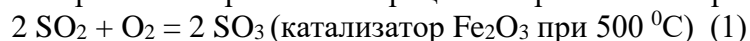
Таблице 1 –Составы защитных покрытий полученных золь-гель методом

№, п.п.	Шунгит наполнитель	1,1,1,3,3,3 гексаметил дисилозан модификатор	HCl катализатор
1.	100 г	0,005 мол. (8,1 мг)	3,6 мг
2.	100 г	0,01 мол. (16,1мг)	7,2 мг
3.	100 г	0,015 мол. (24,2м г)	10, 8

4.	100 г	0,02 мол. (32,3 мг)	14,4
----	-------	---------------------	------

При проведении металлургических процессов одним из соединений вносящих наибольший вклад в загрязнение атмосферы являются соединения серы. В этой связи разработанные составы (табл.1.) изучались на предмет устойчивости при контакте с ней.

Рассмотрено три направления протекания процесса образования паров серной кислоты:



В результате термодинамических расчетов для различных процессов образования паров серной кислоты выяснилось, что наиболее вероятным является протекания процессов образования паров серной кислоты по реакциям 1 и 2, которые протекают температурном интервале 50-325 °С.

Поскольку шунгит является основным компонентом защитных составов оценка взаимодействия с серной кислотой по нему.

Таблица 3 - Химический состав компонентов покрытий до и после контакта с серной кислотой

№, п.п.	Соединение	Шунгит		
		До мас. %.	после мас. %.	Изменение доли мас. %.
1.	SiO ₂	30,3	44,4	+ 14,1
2.	Al ₂ O ₃			
3.	Fe ₂ O ₃	8,8	4,5	- 4,3
4.	H ₂ O	0,37	0,5	+ 0,13
5.	Мусковит	14,63	4,7	- 9,93
6.	FeSi	0,8	0,8	
7.	CaCO ₃	0,6		
8.	FeS ₂	11,3	4,9	-6,4
9.	Fe	11,8	6,2	-5,6
10.	графит	21,4	34,0	+12,6

В случае шунгита при контакте с раствором серной кислоты значительное уменьшение содержание в составе материала Fe₂O₃, мусковита, FeS₂ и Fe, которые переходят в растворимое состояние. Это соответственно приводит к увеличению относительной доли SiO₂ на 14,1 %, углерода на 12,6 %.

Шунгит имеет жесткую кристаллическую структуру и количественные показатели перехода в растворимое состояние вышеуказанных соединений обусловлено в первую очередь степенью измельчения – поверхностью контакта материала с серной кислотой.

В процессе работы изучены защитные свойства от газовой) коррозии покрытий для металлических конструкций печного оборудования на базе золь-гель технологий на основе шунгитовых пород и 1,1,1,3,3,3 гексаметил дисилозана, при использовании в качестве катализатора образования защитного состава соляной кислоты.

Литература

1. Денисова В.С., Соловьева Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 18 – 22.

2. Огнеупорная насадка газовой вагранки: пат. 2194932 Российской Федерации, МПК7 F27B1/08 / Грачев В.А., Кирин Е.М., Крестьянов В.И., Щетинин Л.В., Мкртчян С.Р., Игнатов В.Д., Вестфальский Е.А., Вилисов В.В., Черный А.А., Гуськов В.П, Мещеряков В.А.; заявитель Пензенский государственный университет - № 2001114598/02, заявл. 2001.05.28, опубл. 2002.12.20.