

КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

На правах рукопису

БЕК ОКСАНА МАРКІЯНІВНА

ОБЕ/Б

УДК 666.94.015.42

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ПОЛІОРГАНОКАРБОРАНСИЛОКСАНІВ

Спеціальність 05.17.11 - Технологія силікатних і тугоплавких
неметалічних матеріалів

А в т о р е ф е р е т
дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук

Київ - 1994



00801750 (L)

Робота виконана у Київському політехнічному інституті
Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Свідерський Валентин Анатолійович

Офіційні опоненти:

1. Доктор технічних наук, професор
Ємельянов Борис Михайлович.
2. Доктор хімічних наук, професор
Третинник Вікентій Крїїович

Провідна організація: НДІ будівельних матеріалів та виробів,
м. Київ.

Захист відбудеться "16" травня 1994 р. в 14 год. 30 хв. на засі-
данні спеціалізованої вченої ради Д 068.14.06 при Київському по-
літехнічному інституті за адресою: 252056, м.Київ-56, проспект
Перемоги, 37, КПІ, корпус 21, аудиторія 212.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці КПІ.

Автореферат розісланий "15" квітня 1994 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат технічних наук,
професор

В.Я.Круглицька

В.Я. КРУГЛИЦЬКА

В - 29.690

АНОТАЦІЯ

Дисертаційна робота присвячена розробці захисних покриттів на основі наповнених карборансилоксанових композицій, які володіють підвищеною стійкістю в широкому інтервалі температур. Для вирішення цієї задачі були вивчені процеси термодеструкції та термоокисної деструкції карборансилоксану в середовищі аргону, азоту і повітря та ідентифіковані новоутворення в процесі деструкції.

Вибраний функціональний наповнювач та добавки для розширення температурних інтервалів покриттів на основі КБС за рахунок зниження їх пористості та підвищення адгезійної міцності.

Досліджено вплив Al_2O_3 на структурно-реологічні і фізико-механічні характеристики наповненого карборансилоксану та визначені умови для хімічної взаємодії між ними. Виконано дослідження впливу вказаного наповнювача на фізико-хімічні характеристики композицій, формування адгезійного контакту між даною композицією і настилом різної хімічної природи. Розроблені склади композицій з мінеральними добавками, шлаком ТЕС і оксидом титану, які характеризуються підвищеною стійкістю до дії різних температурних режимів і зовнішнього середовища. Показана принципова можливість використання розроблених композицій для захисту металічних виробів від корозії при високих температурах в умовах Мукачівського заводу керамічної плитки.

Автор захищає наступні основні положення:

- наукове обґрунтування вибору карборансилоксанового зв'язуючого і мінеральних наповнювачів для отримання захисних покриттів з широким температурним інтервалом служби;
- закономірність процесів термо- та термоокисної деструкції в середовищі аргону, азоту та повітря;
- фізико-хімічні основи одержання захисних покриттів для служби в широкому інтервалі температур;
- оптимальні склади розроблених покриттів, а також графіци змісту окремих компонентів;
- механізм взаємодії між компонентами захисних покриттів в процесі нагріву;
- шляхи регулювання експлуатаційних властивостей захисних покриттів при високих температурах.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність роботи. Розширення асортименту, випуск нових видів конструкційних матеріалів, вимагає рішення складних задач і методів їх захисту від дії високих температур. Останнє можливе на основі ретельного вивчення фізико-хімічних процесів, які протікають в процесі експлуатації. Наявні на даний час конструкційні металічні матеріали не повністю задовольняють поставленим вимогам. Для покращення експлуатаційних характеристик вказаних матеріалів можуть бути використані захисні покриття, які повинні володіти здатністю затвердівати при високих температурах і тисках, не виділяючи в процесі затвердіння летючих продуктів, і мати високі фізико-хімічні характеристики. До таких матеріалів відносяться насамперед різного роду ненаповнені кремнійорганічні полімери, карборани, неорганічні клеї-цементи, керамічні клеї. Дякуючи високим фізичним і хімічним властивостям, ці матеріали знаходять широке застосування в різних галузях техніки і промисловості (як зв'язуючі, клеї, покриття, електроізоляційні матеріали та ін.).

Суттєвий вклад у вивчення фізико-хімічних властивостей, можливостей застосування ненаповнених і наповнених поліорганосилоксанів в різних галузях народного господарства внесли К.А. Андріанов, Н.П. Харитонов, М.Т. Воронков, О.О. Пащенко, О.В. Едманов, М.М. Кругляцький та ін.

Одним з перспективних видів матеріалів, які одержали широке застосування в техніці для одержання захисних покриттів є кремнійорганічні лаки, з особливо карборансилоксани, дякуючи високій еластичності, термо- і жаростійкості, а також адгезії до різних матеріалів.

Суть створення таких захисних покриттів полягає у розробці методів введення відомих оксидних і силікатних наповнювачів і добавок в їх склад, а також цілеспрямований підбір інгредієнтів в управління експлуатаційними властивостями. Знання закономірностей направленої підбору компонентів і регулювання їх складом властивостей покриттів є науковою основою для створення технології одержання ефективних поліфункціональних покриттів.

Робота проводилась відповідно із комплексною цільовою науково-технічною програмою ІО ДЗН "Створення нових високотемпературних керамічних і композиційних матеріалів та виробів з них, зміц-

нюючих композицій, покриттів та технологій їх отримання" згідно наказу МінВУЗУ УРСР №78 від 21.03.1991 р. і планів кафедри хімічної технології в'язучих речовин Київського політехнічного інституту (N державної реєстрації 01910048851).

Мета роботи. Вивчення фізико-хімічних процесів взаємодії між компонентами в наповнених карборансилоксанових композиціях при дії високих температур і встановлення можливості одержання на їх основі поліфункціональних покриттів з широким температурним інтервалом служби, а також підвищення їх довговічності шляхом коагування складів вихідних композицій.

Основні методи наукових досліджень. При виконанні роботи використано комплекс сучасних методів фізико-хімічного аналізу, які дозволяють якісно і кількісно оцінити характер і ступінь процесів які протікають: рентгенофазний, електроногрфічний, ІЧ-спектроскопічний, комплексний термічний, рентгеноспектральний, растрова електронна мікроскопія.

Відпал зразків здійснювався для тонких плівок в спеціальній вакуумній печі до 1673 К.

Рентгенофазовий аналіз виконаний на дифрактометрі ДРОН-2 і ДРОН-3 при $\text{CuK}\alpha$ - випромінюванні. Рентгеноспектральний аналіз проводився на електронному мікроскопі ЕММА-2. Диференційно-термічні дослідження проведені на дериватографі ДД-102 системи Ф.Паулік, Й.Паулік; Л.Ердеї з швидкістю нагріву 10 град/хв, електронномікроскопічні дослідження - на растровому мікроскопі TESLA BS-300. ІЧ-спектроскопічний аналіз проводили на спектрофотометрах ІЧС-22, UR-10 і Spexord-75-IR методом таблеток із спектрально-чистим KBr.

При проведенні експерименту використаний метод математичного планування, обробку результатів та розрахунки проводили на ЕОМ IBM-386.

Наукова новизна. Досліджено процеси термо- і термоокисної деструкції карборансилоксану в різних середовищах (аргон, азот, повітря). Вивчено процеси взаємодії між компонентами наповнених карборансилоксанових композицій в тонких плівках при дії високих температур, розкритий механізм термоокисної деструкції зв'язуючого в присутності оксиду алюмінія і встановлений факт утворення при цьому муліту.

Розроблені наукові основи одержання поліфункціональних карборансиліоксано-захисних покриттів, суть яких полягає у направленому підборі і регулюванні вихідних складів композицій.

Експериментально показано, що одержати поліфункціональні захисні покриття з оптимальним комплексом фізико-хімічних складів в широкому інтервалі температур можна шляхом механо-хімічної обробки карборансиліоксану сумісно з оксидами (Al_2O_3 , TiO_2) і силікатами.

Вивчені закономірності силікаатоутворення і фізико-хімічних властивостей захисних покриттів при нагріві, а також можливість їх регулювання на матеріалах різної хімічної природи.

Практична цінність та реалізація результатів роботи. На основі результатів проведених досліджень запропоновані склади покриттів безвідпалювального типу для захисту конструкційних матеріалів від дії високих температур на основі системи карборансиліоксан - оксид алюмінію - добавка.

Захисні покриття покращують експлуатаційні характеристики виробів із сплавів АМг6, 18ХН78Т, Ст4 в широкому інтервалі температур експлуатації. Розроблені склади захисних покриттів були використані для захисту фасликів в високотемпературній області в місцях відпалу керамічних плиток (м. Мукачеве).

Економічний ефект від впровадження результатів роботи склав 387 тис.крб. на одну піч (в цінах серпня 1993 р.).

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи докладались і обговорювались на IX Всесоюзній конференції "Конструкції і технологія одержання виробів із неметалічних матеріалів" (м.Обнінськ, 1984 р.); II з'їзді керамічного товариства СРСР "Фарфорова і фарфорова художня кераміка", (м.Москва, 1991 р.); Всесоюзній науково-технічній конференції "Перспективні напрямки розвитку науки і технології силікатів і тугоплавких неметалічних матеріалів" (м.Дніпропетровськ, 1991 р.).

Публікації. Основні результати роботи викладені в 5 публікаціях.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури та

додатків. Робота викладена на 106 сторінках основного тексту, вміщає 34 малюнків, 10 таблиць. Список використаної літератури вміщає 145 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Важко знайти галузь промисловості, вільну від необхідності захисту матеріалів від корозійного руйнування. Пораховано, що високотемпературна корозія руйнує більше 20% чорних металів. Антикорозійний захист при високих температурах найбільш ефективно можна здійснювати захисними покриттями, з яких найбільш ефективними є матеріали на основі елементоорганічних сполук і мінеральних наповнювачів. Такі композиційні покриття використовують в різних галузях промисловості і попит на них постійно зростає. Не дивлячись на ту велику кількість захисних покриттів, які відрізняються не тільки складом і властивостями, але і технологією одержання та призначенням, проблема створення нових захисних покриттів з визначеним наперед заданим комплексом властивостей, а також направленої модифікації залишається актуальною. Одним з перспективних видів матеріалів, які одержали широке застосування останнім часом в техніці для одержання захисних покриттів є кремнійорганічні сполуки, особливо карборансиліоксани, дякуючи їх високій еластичності, термо- і жаростійкості, та адгезії до різних матеріалів.

Найбільш повним вимогам серед зв'язуючих задовільняє карборансиліоксанова смола К-2104 (КБС). Поряд з такими властивостями, як термостійкість, стабільність фізичних характеристик в широкому інтервалі температур, значний інтерес викликає здатність утворення в процесі термоокисної деструкції реакційоздатного мінерального залишку, що є суттєвою перевагою перед поліорганосиліоксанами та органічними сполуками. При цьому може бути досягнуто суттєве розширення температурного інтервалу їх служби за рахунок взаємодії дисперсних SiO_2 та B_2O_3 з наповнювачами і утворення неорганічних захисних покриттів при різних температурах експлуатації.

Поряд з вказаними перевагами карборансиліоксан по деяких показниках поступається перед органічними полімерами. Для усунення цих недоліків, а також надання спеціальних властивостей покриттям необхідне деяке їх модифікування оксидами Al та Ti.

Значний інтерес в практичному відношенні викликає можливість також модифікувати ці систем. шлаком ТЕС, який є інертним продуктом в термічному відношенні, та легкоплавким склоом.

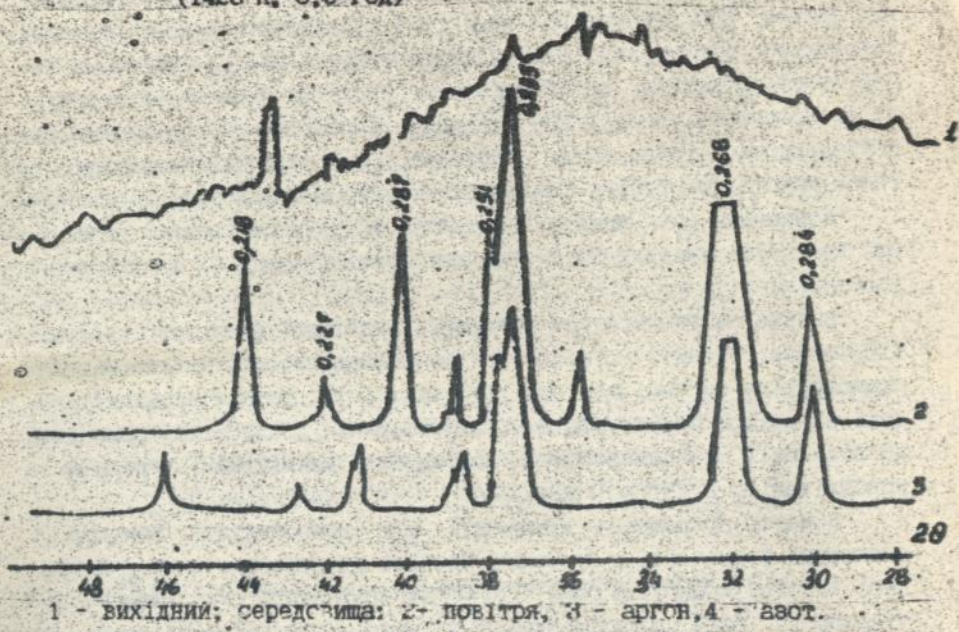
Вирішення поставлених задач по вивченню термохімічної деструкції карборансилікоксанових полімерів і взаємодія з утвореними продуктами наповнювачів захисних композицій в різних газових середовищах проводиться сучасними методами фізико-хімічного аналізу, які дозволяють якісно і кількісно оцінити характер і ступінь процесів, які протікають. Дані комплексного ТА свідчать про відщеплення метильних радикалів, руйнування карборанси-оксанових груп з утворенням мінерального залишку, який містить боросилікатне скло, слабозакристалізований Si_2O різних модифікацій та вільний вуглець. Методом рентгенофазового аналізу показано, що основу кристалічної складової становить α -кварц. Велике гало в інтервалі $12-34^\circ$ свідчить про низьку дисперсність і слабку закристалізованість одержаного в результаті деструкції вільного кремнезему. Підвищення температури, паралі із збільшенням процентного вмісту B_2O_3 , приводить до зменшення вмісту вуглецю, який, очевидно, знаходиться в складі боросилікатного скла. Наявність вільного вуглецю при температурах вище 1273 K , це вже після закінчення термохімічної деструкції карборансилікоксану, свідчить про його міцні зв'язки з компонентами матеріалу тонкої шлівки. В процесі деструкції утворюється скло, дрібноверстий та слабозакристалізований $\alpha\text{-SiO}_2$ і вуглець (табл.1.).

Таблиця 1.

Хімічний склад продуктів термообробки карборансилікоксану

| Температура, K | Хімічний склад, % мас. | | |
|-------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| | SiO_2 | B_2O_3 | C_v |
| 673 | 77,3 | 0,8 | 21,9 |
| 773 | 72,3 | 4,7 | 23,0 |
| 973 | 65,4 | 13,0 | 21,6 |
| 1173 | 70,2 | 12,4 | 17,4 |
| 1273 | 70,9 | 11,5 | 17,6 |
| 1373 | 87,3 | 10,4 | 5,3 |

Рис. 1. Дифрактограма карборансилоксану після термообробки (1423 К, 0,5 год)



Також був вивчений процес деструкції карборансилоксану в атмосфері аргону і азоту. Нагрів карборансилоксану в аргоновому середовищі при 1073 К і вище веде до появи на дифрактограмі рефлексів (0,250; 0,217 нм) які характерні для карбіду кремнію, а також характерних для кристобаліту та тридиміту. Також утворюються α -кварц і вільний кремній, які з підвищенням температури інтенсивно ростуть. При 1073 К з'являється кремнезем, а також рефлекс Si_3B_4 , а при подальшому нагріві до 1273 К з'являються рефлекси, характерні для нітриду кремнію. Подвиження температури вище 1373 К приводить до збільшення інтенсивності рефлексів.

З метою вивчення процесів взаємодії між компонентами композицій при нагріванні були проведені електронномікроскопічні і електроннографічні дослідження тонких плівок.

Мікроструктура вихідних плівок характеризується наявністю великих непросвічених частинок Al_2O_3 і проростів тонких шарів КЕС зв'язуючого. Тому для більш повної оцінки проводилось дослідження

контактного шару наповнювач - карбонсиліоксанова зв'язка.

Нагрівання тонких плівок супроводжується випаровуванням органічного обрамлення, появою крапкових зачатків Si_2O і їх подальшим ростом. При температурі вище 1173 К появляються кристали гексагональної форми, які відповідають муліту $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, а також спостерігається на електрограмі рефлекси α -кварцу і α -тридіміту. Процеси взаємодії КВС з Al_2O_3 в потоці аргону та азоту характеризуються утворенням кристалів, які перераховані раніше, а також кристалів карбиду і нітриду кремнію в середовищі азоту.

Утворення цих кристалів можливе за рахунок високої реакційної здатності зв'язки Si-O з залишковим вуглецем та азотом середовища.

Зменшення температури утворення мулітової фази при введенні TiO_2 можна пояснити його мінералізуючою здатністю. При нагріванні композиції в системі катіони Ti^{4+} здатні утворювати проміжні сполуки з рихлою структурою між катіонами Al^{3+} , Si^{4+} які приводять до взаємодії між комплексними поліедрами алюмінію і кремнію в кристалізацію мулітової фази.

З метою покращення взаємодії між компонентами покриття і зменшення пористості в їх склад вводили легкоплавке скло. В процесі нагріву проходить розм'якшення легкоплавкого скла і його розтікання по всій площині тонкої плівки. Воно заповнює пори, що утворюються в процесі деструкції карборансиліоксану, розчиняє в собі частинки кремнезему і оксиду алюмінію. Нагрів до 1273 К приводить до росту кристалів мулітової фази і зменшення непрореагованого оксиду алюмінію. Продовження нагріву вище 1273 К приводить до часткового розчинення мулітової фази у розплаві легкоплавкого скла.

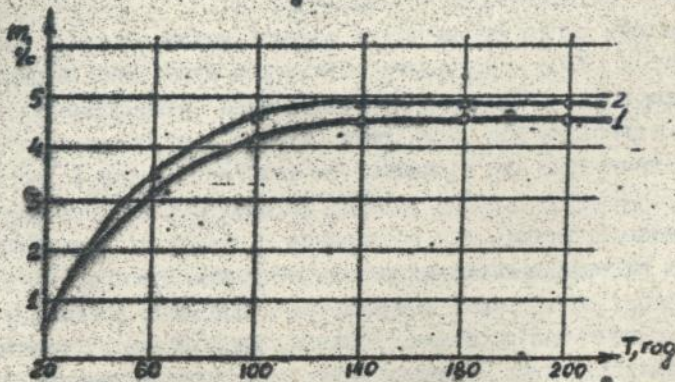
Введення в систему КВС- Al_2O_3 шлаку ТЕС дає аналогічний ефект, але розм'якшення шлаку проходить в інтервалі температури 1173-1373 К, що є на 200 градусів вище ніж в легкоплавкому склі.

Результати дослідження процесів деструкції КВС та його взаємодії з наповнювачами в модельних системах дозволяють прогнозувати створення ефективних захисних покриттів. Забезпечення хімічної взаємодії між компонентами в процесі затвердіння і отримання агрегатно-стійких суспензій при максимальному руйнуванні частинок наповнювача і більш стійкому їх контакті зі зв'язкою можна досягти шляхом механо-хімічної обробки композицій в різноманітних помельких агрегатах.

Процес диспергування технічного глинозему в середовищі карборансилоксану супроводжується не тільки руйнуванням його кристалічної ґратки, але і прививкою полімеру. Його кількість складає 4,8 мас.%.

Збільшення часу диспергування композиції карборансилоксан - Al_2O_3 супроводжується ростом кількості частинок розміром менше 10 мкм. Найбільш інтенсивно цей процес проходить при вмісті зв'язки 30% мас. і часі диспергування 100...140 год. Композиції на основі карборансилоксану і оксиду кремнію не завжди забезпечують потрібну технологічну і захисну дію. Тому для покращення експлуатаційних властивостей таких покриттів ефективно вводити в якості наповнювача додатково TiO_2 . Додаток 3-5% мас. TiO_2 суттєвих змін на процеси диспергації і прививки зв'язки не вносить. Кількість привитого карборансилоксану при помолі протягом 140 год. становить 4,8% мас. (рис.2).

Рис.2. Залежність маси привитого до наповнювача карборансилоксану від часу диспергації (співвідношення зв'язка-наповнювач: 30+70)



1 - наповнювач Al_2O_3 ; 2 - наповнювач $Al_2O_3 + TiO_2$

Фазовий склад покриттів після дії високих температур був вивчений комплексом фізико-хімічних методів дослідження.

В інтервалі температур 773-1273 К в композиції проходять модифікаційні перетворення оксиду алюмінію. Показано, що взаємодія між компонентами проходить вище 1073 К. Це обумовлено наявністю в системі боросилікатного розплаву та залишкового вуглецю, які

сильно інтенсифікують процеси мулітоутворення. Кристалохімічна структура пр'єставлена мулітом з домішками непрореагованого корунду.

Результати рентгенофазових та дериватографічних досліджень підтверджуються ІЧ-спектроскопічними даними.

Важливою складовою комплексу захисних функцій є адгезійна міцність покриттів до матеріалів різної хімічної природи. Для дослідження було вибрано сплав АМГ6, сплав титану ОТ4, жаростійку сталь 18ХН78Т. Встановлено, що з ростом температури до 1173 К йде поступове зменшення адгезійної міцності захисних покриттів для всіх матеріалів з 4,4-8 Мпа до 4,2-5 Мпа. Хоча інтенсивна деструкція зв'язки проходить вже при 773 К значного зниження адгезійної міцності не спостерігається. Це можна пояснити активної дією утвореного боросилікатного скла. Воно в першу чергу заповнює утворені пори в зоні контакту з основою матеріалу, що веде до деякого збільшення адгезії, а також покращує суцільність покриття. Дальший нагрів приводить до утворення в покритті силіманіто-мулітової фази, яка своїми виткоподібними кристалами армує шар покриття, що приводить до збільшення адгезійної міцності.

Збільшити адгезійну міцність покриттів можна шляхом введення в систему 3-5 % TiO_2 . Проходить збільшення адгезійної міцності на 20% вже при 1073 К. Це проходить за рахунок інтенсифікації процесу мулітоутворення при даних температурах, що означає утворення матеріалу покриття, де міститься як неорганічна так і органічна частини.

Виходячи з цього, для збільшення суцільності покриттів і підвищення їх адгезії в температурному інтервалі деструкції карборансілоксану і при вищих температурах, доцільно вводити в склад покриття модифікуючої добавки. Добавки, що вводяться, повинні поступово розм'якшуватись, давати малов'язку і не агресивну по відношенню до покриття і підкладки рідку фазу, яка здатна добре змочувати наявні пори. З існуючих добавок в найбільшій мірі перечисленим вимогам відповідають легкоплавкі скла та шлак ТЕС.

В процесі нагрівання фазовий склад покриття з добавкою шлаку ТЕС змінюється від корунду, який утворюється в інтервалі 773-973 К і інтенсивно зростає, до муліту, який починає утворюватись при 1173 К і зі збільшенням температури інтенсивно росте. Модифікаційні переходи глинозему не виявлені, що свідчить про високу мінералізуючу здатність шлаку ТЕС, продуктів кристалізації якого не

виявлено.

Адгезійна міцність таких покриттів в вихідному стані майже не змінюється, що свідчить про високу ступінь зв'язаності між компонентами. Підвищення температури до 1173 К веде до вигорання органічного обрамлення карборансиліоксиду, але адгезійна міцність при цьому підвищується на 20-25%. Це можна пояснити тим, що при вказаній температурі шлак ТЕС утворює рідку фазу, яка заповнює утворені пори і розриви.

При 1473 К адгезійна міцність покриттів збільшується ще на 10-15% за рахунок утворення великої кількості мулітової фази і рівномірності структури. Це проходить в результаті розчинення в розплаві шлаку ТЕС технічного глинозему і утворення високов'язкої рідкої фази, яка сприяє надійчому зв'язуванню між частинками і зберігає щільність покриття (табл.2).

Таблиця 2.

Залежність адгезійної міцності покриттів на основі систем КЕС + Al_2O_3 + шлак ТЕС від температури.

| Температура обробки, К | Адгезійна міцність, Мпа | | |
|---------------------------|-------------------------|------|---------|
| | АМг6 | ОГ4 | 18ХН73Т |
| Вихідний | 2,96 | 4,33 | 5,37 |
| 773 | 2,92 | 3,74 | 4,85 |
| 1173 | - | 3,72 | 4,52 |
| 1273 | - | 3,94 | 4,39 |
| 1473 | - | 4,32 | 4,81 |

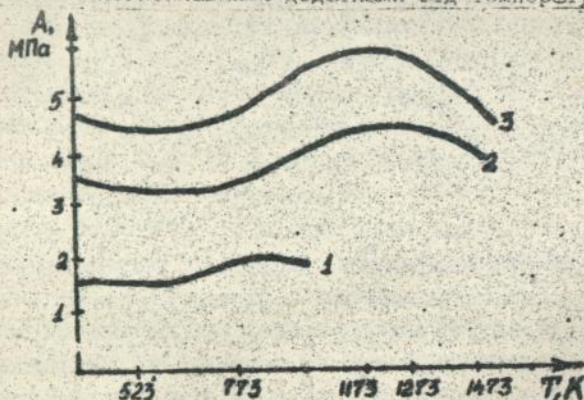
Значна роль в ефективному захисті матеріалів органосилікатними покриттями від дії високих температур належить елементоорганічним зв'язу, чим. При застосуванні в якості зв'язуючого КЕС полімерів при 673 К спостерігається початок термоокисної деструкції шляхом окислення і випаровування органічного зв'язуючого. В покриттях при цьому утворюються пори і розриви, що в значній мірі зменшує суцільність і їх адгезійну міцність, і, як наслідок, захисний ефект. Оскільки максимум випаровування знаходиться в межах 723-973 К, доцільно в складі покриттів вводити легкоплавкі добавки. Були синтезовані скла, температура розтанення яких знаходилась в інтервалі 773-973 К.

Дані скла характеризуються низькою температурою розм'ягнення внаслідок в лійкої кількості B_2O_3 і Fe_2O_3 .

При введенні досліджуваних скел, в інтерєлі температур 573-1173 К термоомисна деструкція карборансилоксану супроводжується одночасним розм'ягненням легкоплавкого скла і утворенням рідкої фази. При нагріванні до 1073 К в системі утворюється мулітова фаза і матеріал представляє собою склофазу, армовану мулітом і корундом. Подальший нагрів до 1503 К інтенсифікує ріст кристалів муліту, після чого починається його інтенсивне розчинення в рідкій фазі.

Адгезійна міцність покрить з легкоплавкими добавками різної хімічної природи після затвердіння при 523 К суттєво не відрізняється від аналогічних даних для покрить зі шлаком ТЕС. При 1173 К і вище йде збільшення адгезійної міцності. При температурі 1473 К і вище проходить пониження адгезійної міцності на 10-15%, що можна пояснити утворенням великої кількості склофаз, яка розчиняє в собі кристаліну фазу (муліт і корунд) (рис.3).

Рис.3. Залежність адгезійної міцності захисних покрить з легкоплавкими додатками від температури матеріалу

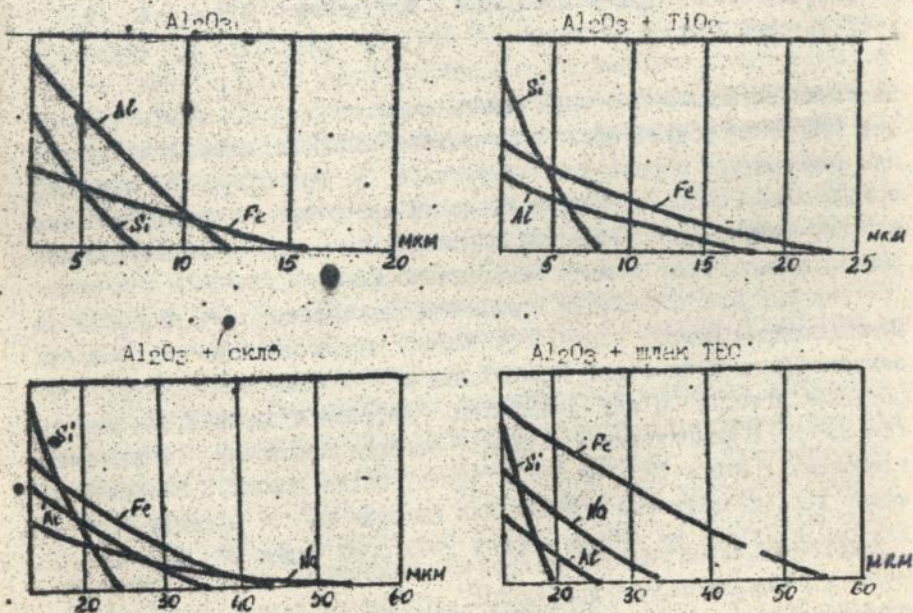


1 - АМГ6; 2 - ОТ4; 3 - 18ХН78Т

Для виявлення причин збільшення адгезійної міцності при температурах, вищих ніж температура розм'ягнення скла, були проведені визначення дифузійної здатності окремих елементів за допомогою

мікроаналізу. Для наочності приведені дані по дифузії іонів на межі покриття - підкладка для всіх видів розроблених покриттів при температурі 1273 К (рис. 4). Так збільшення адгезійної міцності при 1178 К проходить за рахунок проникнення іонів Na^+ , Si^{4+} , Al^{3+} в підкладку і іонів Fe^{2+} зпідкладки в покриття. При 1273 К проникнення іонів Na^+ складає 28 мкм для покриттів з шлаком ТЕС і до 55 мкм для покриттів з легкоплавким сілком. Це можна пояснити як значно більшою концентрацією Na^+ в другому покритті, так і вищою агресивністю утвореної сілофази. Дифузія іонів Si^{4+} , Al^{3+} проходить відповідно на глибину до 38 та 28 мкм для покриттів з легкоплавким сілком. Для покриттів зі шлаком ТЕС вона на 20-25% менша. При підвищенні температури дифузія іонів плавко зростає. Тому збільшення адгезійної міцності пояснюється не тільки збільшенням площі контакту, але і дифузією іонів покриття в глибину матеріалу.

Рис. 4. Розподіл іонів Na^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} по перерізу покриття - підкладка при 1273 К.



Відомо, що на адгезійну міцність впливає пористість. Тому були проведені дослідження по визначенню пористості в широкому інтервалі температур для покриття з легкоплавким склом (табл.3).

Таблиця 3.

Зміна пористості захисних покриттів при нагріві.

| Склад пкриття | Температура, К | | | | | | | |
|--|----------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| | 293 | 573 | 773 | 973 | 1123 | 1273 | 1373 | 1473 |
| 1. К-2104 +Al ₂ O ₃ | 1,2 | 1,3 | 8,7 | 18,3 | 20,1 | 14,7 | 8,9 | 8,2 |
| 2. К-2104 +Al ₂ O ₃ +TiO ₂ | 1,2 | 1,1 | 8,2 | 16,3 | 14,1 | 8,7 | 4,1 | 3,7 |
| 3. К-2104 +Al ₂ O ₃ +шлак ТЕС | 1,1 | 1,0 | 4,7 | 8,7 | 5,2 | 4,1 | 2,7 | 3,7 |
| 4. К-2104 +Al ₂ O ₃ +скло | 1,2 | 1,1 | 4,2 | 7,9 | 3,4 | 2,3 | 1,1 | 0,0 |

Введення легкоплавкого скла знижує пористість в 2,1 рази за рахунок утворення рідкої фази, що заповнює утворені пори. З підвищенням температури пористість зменшується і при 1273 К покриття представляє собою повністю спечений матеріал, а при 1473 К має нульову пористість. Тому для одержання покриттів з мінімальною пористістю необхідно вводити легкоплавке скло.

Результати проведених досліджень дали можливість провести на Мукачівському заводі керамічної плити випробовування покриттів для захисту деталей із сталі 18ХН78Т від дії високих температур і корозійних агентів. Після експлуатації деталей в промислових умовах (E=1353 К) з покриттями на основі карборансилоксану, технічного глинозему і шлаку ТЕС, на них відсутні сліди корозії. Економічний ефект від впровадження розроблених покриттів за 6 місяців роботи для однієї лінії за цінами серпня 1993 року склав 368 тис. крб.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Одним із ефективних засобів захисту конструкційних мате-

ріалів від дії високих температур зявляється використання наповнених карборансилосанових композицій, які в процесі нагріву утворюють термо- і жаростійкі матеріали.

2. Експериментально показано, що в процесі нагріву карборансилосану на повітрі проходить його термоокислювальна деструкція із утворенням кінцевих продуктів в виді боросилікатного скла із значним вмістом диоксиду кремнію різних модифікацій. В середовищах аргону та азоту в процесі термодеструкції проходить поступове руйнування і утворення вільного кремнезему, боридів кремнію, карбиду кремнію, а також нітриду кремнію в середовищі азоту.

3. З метою отримання захисних покриттів на основі карборансилосану, в широкому температурному інтервалі служб, вибраний функціональний наповнювач та добавки (Al_2O_3 , TiO_2 , шлак ТЕС, легкоплавке скло).

4. Композиції, одержані в результаті механохімічної обробки технічного глинозему в середовищі карборансилосану, в процесі нагріву утворюють термостійку мулітову фазу. Утворення муліту проходить при нагріванні до 1173 К і матеріал являє собою переплетену сітку муліту з непрореагованими частинками оксиду алюмінію і продуктів деструкції карборансилосану. Показано, що введення в склад композиції до 3 мас.% TiO_2 знижує температуру мулітоутворення на 80-100 град.

5. Виявлено, що пори, які утворились при нагріванні в об'ємі покриття, на основі Al_2O_3 та карборансилосану, значно зменшують адгезійну міцність (на 15% при 1173 К) і суцільність покриття (в 2 рази при 1173 К). Для покращення експлуатаційних властивостей захисних покриттів необхідно забезпечити їх мінімальну пористість в широкому інтервалі температур.

6. Показано ефективність використання в складах наповнених карборансилосанових покриттів додатків різного цільового призначення. В інтервалі термоокислювальної деструкції карборансилосану вони утворюють високов'язку рідку фазу, яка заповнює пори і зв'язує компоненти покриття між собою. Добавки в виді легкоплавких скел поряд із зменшенням температури мулітоутворення збільшують суцільність покриттів на 10...15%. Вони покращують якість покриттів в інтервалі 973-1273 К. Шлак ТЕС найбільш ефективно покращує якість покриттів завдяки своєму широкому інтервалу розм'якшення (1173-1473 К).

7. Адгезійна міцність покриттів з додатками на різних підклад-

ках зростає на 20-25% і складає 3,94-4,83 МПа. Пористість модифікованих покриттів зменшується в 2,1 рази і складає 4,7...1,8%. Покращення експлуатаційних властивостей зумовлено дифузєю іонів Na^+ , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{2+} на 25...55 мкм в підкладку.

8. Встановлено, що нагрів в середовищах азоту та аргону приводить до утворення в складі покриттів карбиду та нітриду кремнію в інтервалі температур 1273-1473 К. Наявність цих безкисневих матеріалів може значно покращити термостійкість захисних покриттів.

9. Наповнені технічним глиноземом, шлаком ТЕС і диоксидом титану карборансилікоксанові покриття можна ефективно використовувати для захисту хромонікелевих і титанових сплавів від дії високотемпературної корозії, до температури нагріву не вище 1773 К, а при введенні легкоплавких додатків до 1473 К.

10. Промислова перевірка розроблених складів покриттів на основі наповнених технічним глиноземом і шлаком ТЕС карборансилікоксанів для захисту роликів із сплаву 18ХН78Т показала їх високу надійність в експлуатації. Термін служби збільшився в 6 раз.

Основний зміст дисертації викладено в наступних роботах:

1. Свідерський В.А., Гивлюд М.М., Бек О.М. Жаростійкі покриття на основі неорганосилікоксанів//Тези доповіді ІХ Всесоюзної конференції "Конструкції і технологія одержання із неметалічних матеріалів". Обнінськ.-1984.-С.184-185.

2. А.с. N 1358346 (СРСР). Склад для покриття. Свідерський В.А., Гивлюд М.М., Бек О.М. 1987 р.

3. А.с. N 1734364 (СРСР). Композиція для термостійких покриттів. Свідерський В.А., Гивлюд М.М., Бек О.М. 1992 р.

4. Свідерський В.А., Гивлюд М.М., Бек О.М. Жаростійкі керамічні захисні покриття//Тези доповіді ІІ з'їзду керамічного товариства СРСР "Фарфорова, фаянсова і художня кераміка". М.-1991.-С.48.

5. Гивлюд М.М., Іліч В.В., Бек О.М.//Тези доповіді Всесоюзної науково-технічної конференції "Перспективне направлення розвитку науки і технології силікатів і тугоплавких неметалічних матеріалів". Дніпропетровськ.-1991.-С.147.

Об'єкт

Підд. до друку 13. 04. 94. Формат 60x84¹/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1
Умовн. фарб.-відб. / Умовн. видав. арк. 0 93
Тираж 100 прим. Зам. 3+3 . Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 206

462492

Ab 29.690

AB 29.690