

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ІЛІВ Василь Васильович

ЗАХИСНІ ТЕМПЕРАТУРОСТІЙКІ ЦИРКОНІЙМІСТКІ
КОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ

05.17.11 - хімія та технологія силікатних та
тугоплавких неметалічних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1996



00759833 (Z)

Дисертація

Робота виконана

в Державному університеті
"Львівська політехніка"

Науковий керівник

кандидат технічних наук,
доцент Гивлюд М.М.

Офіційні опоненти:

академік Академії Інженерних
наук України, доктор технічних
наук, професор Крупа О.А.
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Середницький Я.А.

Провідна організація:

Інститут надтвердких матеріалів
ім.М.В.Бакуля АН України, м.КиївЗахист дисертації відбудеться 20 травня 1996 року о 14⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.06.12 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою:
290646, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, учбовий корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ДУ "Львівська політехніка"

Автореферат розіслано 19 квітня 1996 р.Вчений секретар
спеціалізованої ради
к.т.н., доцент

Я.І.Вахула

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Одним з найбільш важливих проблем сучасної науки та техніки є створення нових конструктивних матеріалів і покращення властивостей існуючих за рахунок надійного захисту їх поверхні, особливо металів, сталей та сплавів, від корозії в різних умовах експлуатації, що вимагає детального вивчення фізичних і фізико-хімічних процесів, які лежать в основі отримання та застосування захисних покриттів. Поруч із традиційними жаростійкими емалями і склокерамічними матеріалами, використання яких обмежене недостатньою температуростійкістю, розроблено перспективні дифузійні покриття, реалізація яких пов'язана із застосуванням складних технологій та обладнання. Покриття, нанесені плазмовим розпиленням, теж дорогі і не завжди відповідають технологічним вимогам.

Проблема антикорозійного захисту, в тому числі при дії високих температур, вимагає розширення області застосування і створення нових покриттів із наповнених елементів, в першу чергу, силіціоорганічних полімерів. Досить економічні методи приготування вихідних композицій, в основному завдяки механо-хімічному обробленню наповнювача в середовищі розчину зв'язки, та нанесення за лакофарбовою технологією створюють для них ряд суттєвих переваг перед іншими типами покриттів.

Сутність отримання таких покриттів полягає в застосуванні температуростійких наповнювачів, серед яких особливу увагу заслуговує діоксид цирконію. Однак його широке використання стримувалося відсутністю науково обґрунтованих даних про можливість уникнення енергоємкої кристалохімічної стабілізації ZrO_2 та про умови отримання достатньо диференційованої матриці композиції із силіціоорганічними зв'язками.

Дисертаційна робота є складовою частиною плану науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології силікатів ДУ "Львівська політехніка" та виконувалась в відповідності до мінявувівської цільової науково-технічної програми "Створення нових високотемпературних керамічних і композиційних матеріалів та виробів з них, зміцнюючих композиція, покриттів і технологія їх отримання" згідно наказу МінВУЗу УРСР № 78 від 21.03.1991 р. та державної науково-технічної програми 7.3.3. "Наукові засади і розробка сучасних видів силікатних та тугоплавких неметалічних матеріалів різного функціонального призначення" згідно постанови ДКПНТ України № 12 від 4.05.1982 р.

Мета роботи. Вивчення фізико-хімічних основ взаємодії між компонентами наповнених ZrO_2 та Al_2O_3 поліорганосилоксанових композицій, розроблення на їх основі температуростійких безвипальних покриттів і покращення їх властивостей введенням модифікуючих додатків.

Для досягнення вказаної мети поставлено і вирішено наступні основні завдання:

- наукове обґрунтування вибору силіціаторганічних зв'язок та наповнювачів для отримання захисних покриттів з широким температурним інтервалом роботи;
- дослідження процесів фазо- та структуроутворення при спіканні модельних систем ZrO_2-SiO_2 , $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ і поліорганосилоксанових композицій, наповнених ZrO_2 та Al_2O_3 ;
- оптимізація складу захисних покриттів і часу механо-хімічного оброблення вихідних композицій;
- розроблення способу підвищення експлуатаційних властивостей захисних покриттів шляхом модифікування композицій легкоплавкими додатками.

Наукова новизна роботи:

- досліджено процеси взаємодії при спіканні модельних систем із оксидів-наповнювачів та кремнезему різної кристалічної будови, що дозволило обґрунтувати використання в складі композицій нестабілізованого діоксиду цирконію;

- розроблено науково обґрунтовані основи отримання температуростійких силіційорганічних покриттів, що полягає в направленому підбиранні вихідних складів композицій, і покращено їх властивості введенням модифікуючих додатків - легкоплавких пломбійборосилікатних смол у кількості до 10 мас.%;

- експериментально підтверджено необхідність оптимізованого механо-хімічного оброблення поліорганосиліксанів із сумішшю ZrO_2 та Al_2O_3 і модифікуючими додатками для отримання захисних покриттів з комплексом належних фізико-хімічних властивостей в широкому інтервалі температур;

- встановлено доцільність сухого помелу бадялетту до розміру зерен не більше 60 мкм перед проведенням диспергування суміші в кульових млинах;

- вивчено особливості фазо- та структуроутворення при нагріванні композицій в середовищі повітря, азоту і аргону;

- встановлено умови нанесення, формування та тверднення покриттів на підкладках різної природи, а також їх фізико-хімічні властивості при нагріванні в широкому температурному інтервалі.

Практична цінність роботи. Виходячи з досліджень, запропоновано безвицпальні покриття на основі поліорганосиліксанів, наповнених бадялеттом, глиноземом і модифікуючими додатками, для захисту поверхні металів та сплавів від високотемпературної корозії. Покриття покращують експлуатаційні властивості виробів із сталей і сплавів (Ст.3, ІОЖЗНІВ, КНТЕТ).

Апробація роботи та публікації. За результатами роботи опубліковано 7 статей і тез доповідей на конференціях, отримано 6 авторських свідоцтв на винаходи. Основні положення дисертації викладено і обговорено на засіданні Школи-семінару з хімії поверхні дисперсних систем (м.Славське, 1989 р.); IV Всесоюзній науково-технічній конференції молодих вчених та спеціалістів силікатної промисловості "Молодые ученые - отрасли строительньх материалов и строительству" (Белгород, 1989 р.); Всесоюзній науково-технічній конференції "Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии" (Белгород, 1991 р.); Всесоюзній науково-технічній конференції "Перспективные направления развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических соединений" (Дніпропетровськ, 1991 р.).

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури та викладена на 162 сторінках машинописного тексту, містить 43 малюнки, 19 таблиць. Список цитованої літератури складається з 176 найменувань.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні експериментальних досліджень, обробленні отриманих результатів, апробації результатів роботи у виробництві, формулюванні основних положень та висновків.

Методологія та основні методи наукових досліджень. При виконанні роботи застосовано методи фізико-хімічного аналізу, які в поєднанні з фізико-механічними випробуваннями дали можливість якісно і кількісно оцінити процеси, що протікають як в матриці покриття, так і на межі розділу покриття - підкладка, та обумовлені ними властивості. Використовували рентгенофазовий, електронномікроскопічний, ІЧ-спектроскопічний

та комплексно-термічний методи аналізу, а також методики визначення ступеня білизни, адгезійної міцності, зсідання, пористості, коефіцієнту теплопровідності і температурного коефіцієнту лінійного розширення покрить.

Для вивчення впливу розміру зерен та вмісту оксидів на процесі фазо- та структуроутворення при спіканні модельних мас оксиди подрібнювали в агатових ступках до максимального розміру зерен відповідно 300, 85, 60 та 45 мкм. Оскільки при термоокисній деструкції поліорганосилоксану утворюється кремнезем різних форм, було використано як кристалічну (кварцовий пісок), так і аморфну форму (аеросил) SiO_2 . Формування зразків при питомих тисках 30, 60 і 90 МПа дозволяє судити про характер впливу ступеня пресування на спікання мас.

Випал зразків проводили в електропечі з хромітлантановими нагрівниками і в кварцовій капсулі трубчатій печі з подачею азоту чи аргону для створення нейтрального середовища.

ЗМІСТ РОБОТИ

В розділі I подано аналіз методів отримання температуростійких покрить, характеру їх захисної дії та перспективи застосування покрить із наповнених поліорганосилоксанів. Виходячи з аналізу діаграм стану $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та літературних джерел, обґрунтовано вибір широконіямісткого наповнювача і передбачено можливість використання нестабілізованого ZrO_2 , що значно понижує енерговитрати при отриманні покрить. Розглянуто можливість підвищення їх якості введенням модифікуючих додатків. Аналізуючи механізм дії модифікаторів, обґрунтовано вибір півмобільноборосилікатних скел, розплав яких крім заповнення пор при деструкції силі-

ціорганічного полімеру, впливає на фазовий склад і структуру покриттів після термооброблення при високих температурах.

В результаті проведеного аналізу було визначено мету роботи і сформульовано основні завдання наукових досліджень.

В розділі II, крім характеристики методології і методів дослідження, приведено характеристику вихідних матеріалів для досліджень. Виходячи з особливостей отримання та властивостей поліорганосилоксанів, обгрунтовано вибір поліметилфлілсилоксанового (КО-823) і поліфенілсилоксанового (КО-85) лаків, приведено їх склад та специфічні властивості. Приведено характеристику оксидних матеріалів (баделіту, глинозему, кварцового піску і аеросилу).

В розділі III вивчено процеси спікання модельних мас систем ZrO_2-SiO_2 і $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$.

При дослідженні двокомпонентної системи встановлено, що нагрівання до 1373...1573 К зменшує розмір, в першу чергу великих кристалів, і збільшує пористість матеріалу. Використання аеросилу підвищує ступінь оплавлення і руйнування кристалів. Спікання при 1573 К сприяє кристалізації кристобаліту незалежно від виду кременезему.

Зміна напрямку кривої ДТА при 1863 К свідчить про початок інтенсивного утворення циркону, що ідентифікується РФА. Ступінь дисперсності зерен суттєво впливає на модифікаційні перетворення і силікатуутворення. Так, після нагрівання до 1873 К мас з кристалічним SiO_2 поряд із збільшенням долі циркону сповільнюється утворення кристобаліту при зменшенні розміру вихідних зерен, а для мас з аеросилом вміст кристобаліту та циркону знаходиться в прямій залежності від ступеня дисперсності зерен. Збільшення вмісту SiO_2 від 20 до 40% інтенсифікує силікатуутворення. Розмір пластинчатих криста-

лів циркону перевищує 40...60 мкм. Зміна тиску пресування суттєво не впливає на фазовий склад і структуру зразків. Недоліком матеріалу мас системи ZrO_2-SiO_2 є присутність великої кількості тріщин і розривів після нагрівання до 1573 К внаслідок перетворення $\alpha-ZrO_2$ в β форму, що протікає найбільш інтенсивно, згідно даних ДТА і РФА, при 1453 ...1473 К.

З метою запобігання тріщиноутворення при спіканні в систему ZrO_2-SiO_2 вводився Al_2O_3 . Нагрівання мас трикомпонентної системи до 1373 К перетворює поліморфні форми Al_2O_3 в корунд, а також зменшує розмір зерен завдяки частковому руйнуванню грубодисперсних кристалів. Випал мас з аеросилом при 1573 К викликає часткову кристалізацію кристобаліту, збільшення розміру інших кристалів та ступеня їх оплавлення внаслідок утворення твердих розчинів шпінельного типу.

Згідно даних ДТА і РФА при нагріванні до 1623 та 1663 К в трикомпонентних масах оксиди починають взаємодіяти з утворенням, відповідно, муліту і циркону. Вміст даних фаз знаходиться в оберненій залежності від розміру вихідних зерен. Після випалу мас із кварцовим піском при 1873 К циркон завжди присутній в складі матеріалу, що пов'язано із зміною розміру зерен оксидів та вмісту кремнезему. Якщо при розмірі не більше 300 мкм і вмісті 20% SiO_2 циркон відсутній, то, починаючи із 85 мкм і вмісті 20% та 300 мкм і вмісті 30% фіксують його рефлекси на дифрактограмах. При цьому зменшення розміру зерен в 6...7 раз супроводжує зростання інтенсивності ліній циркону в 1,85...3,06 рази. Слід відзначити, що присутність кристобаліту, в основному, не залежить від природи кремнезему, але інтенсивність його утворення сповільнюється при зростанні ступеня дисперсності зерен. Для мас із 20% аеросилу при розмірі зерен менше 45 мкм кристобаліт наяв-

галі відсутній. Збільшення долі аеросилу до 30% інтенсифікує кристалізацію кристобаліту. За даними ЕМА структура трикомпонентних мас після випалу при 1873 К подана рівномірно розподіленими по об'єму кристалами силікатів, залишковими зернами Al_2O_3 , ZrO_2 та SiO_2 , пори і тріщини практично відсутні.

Таким чином, для отримання композицій з оптимальним фазовим складом і структурою, необхідно вводити Al_2O_3 та ZrO_2 в співвідношенні, близькому I до I, і мінімально можливу кількість SiO_2 з врахуванням утворення його при деструкції поліорганосилоксанів, досягнути максимального ступеня подрібнення вихідних зерен, що поряд із збільшенням долі муліту та циркону запобігає кристалізації кристобаліту і зменшує внутрішні напружки в матеріалі. Це послужило основою при розробленні складів силіційорганічних композицій (табл.3).

В розділі IV приведено дослідження умов отримання седиментаційно-стійких вихідних суспензій, процесу взаємодії між компонентами композицій при нагріванні в повітрі, аргоні та азоті, а також властивостей отриманих покриттів.

Виявлено, що диспергування оксидів в середовищі поліорганосилоксанів протягом 150...175 год. не забезпечує необхідного контакту між компонентами через низьку розміло- та реакційну здатність ZrO_2 , внаслідок чого при випалі таких композицій в фазовому складі циркон практично відсутній. Для підвищення контакту між ZrO_2 і полімерами необхідним є попередній помел бадялетту до розміру зерен не більше 60 мкм із подальшим механо-хімічним обробленням суміші.

ІЧ-спектроскопічним дослідженням суспензій і наповнювача, відмитого гарячим толуолом, встановлено, що 150...175 год. оброблення забезпечує необхідне диференціювання матриці при достатньому ступені прививання полімеру до поверхні зе-

рен. Подальше збільшення часу диспергування недоцільне з енергетичної точки зору і викликає агрегацію зерен суспензії.

При нагріванні композицій в повітрі до температур 623...1173 К протікає термоокисна деструкція зв'язок. Встановлено, що в інтервалі 1123...1373 К утворені силікоксанові групи частково кристалізуються, в основному, в вигляді кристобаліту. Нагрівання до 1573 К посилює конденсацію силікоксанових груп і змінює структуру наповнювача внаслідок збільшення кількості AlO_4 -тетраєдрів, поступовому їх зрощуванню з силіційкисневими тетраєдрами і AlO_6 -октаєдрами з утворенням мулітової фази і твердого розчину муліту з Al_2O_3 . Подальше нагрівання посилює дані процеси з одночасною взаємодією між ZrO_2 та SiO_2 з утворенням циркону. Структура матеріалу після випалу при 1873 К подана оплавленими гексагональними призмами муліту і пластинчастими кристалами циркону, а також непрореагованими зернами $\alpha-Al_2O_3$, $\alpha-ZrO_2$ та незначною кількістю кристобаліту. При цьому інтенсивність дифракційних максимумів і розмір кристалів муліту та циркону є дещо меншими для поліметилфенілсилікоксанових композицій в порівнянні з складами на основі поліфенілсиліоксану.

Оскільки у внутрішні шари композиції доступ кисню є затруднений через існування в порах двох зустрічних газових мікропотоків (повітря та продукти деструкції), то актуальним є дослідження фазового складу і структури матеріалу при нагріванні в інертному середовищі азоту та аргону.

Випал композицій в середовищі азоту і аргону при 1073 К приводить до протікання термодеструкції та сильного розпорядкування силікоксанового ланцюга, деполімеризація якого викликає кристалізацію кристобаліту. Часткове відновлення силіцій продуктами деструкції та їх взаємодія приводить до утворення

карбіду силіцію. При випалі в середовищі азоту додатково присутній нітрид силіцію. Нагрівання до 1223 К посилює процеси руйнування полімеру і незначно збільшує кількість нітриду та карбіду силіцію. Подальше нагрівання інтенсифікує спікання матеріалу композицій. Для поліметилфенілсилоксанової композиції, порівняно з поліфенілсилоксановою, ступінь спікання є меншою.

Отже, випал композицій в середовищі азоту і аргону приводить до отримання більш щільного матеріалу порівняно з випалом в середовищі повітря завдяки інтенсивній деполімеризації силоксанового ланцюга, кристалізації кристобаліту I, відповідно, карбіду та нітриду силіцію, що дозволяє припустити існування щільнішої структури у внутрішніх шарах покриттів, ніж на поверхні контакту із окисним газовим середовищем.

Серед основних властивостей покриттів, на які впливає їх структура і фазовий склад, є адгезійна міцність. Сила зчеплення покриттів після затверднення на повітрі залежить від природи підкладок, а тип зв'язки майже не впливає на її значення (табл. I). Затверднення при 573 К викликає зростання адгезійної міцності через додаткове зшивання фрагментів полімерних зв'язок. Нагрівання до 773 К дещо знижує адгезію покриттів із поліметилфенілсилоксану завдяки більш ранній деструкції метильних радикалів. Пониження адгезійної міцності спостерігається для обох покриттів після випалу при 873 К і обумовлене відриванням фенільних радикалів та зменшенням площі контакту між покриттям і підкладкою, що спостерігається і після завершення деструкції при 1173 К. Часткове руйнування структури покриттів продовжується при нагріванні до 1373 К, тому сила зчеплення теж знижується. Збільшення адгезії до ІОХ23НІВ та ХН78Т після випалу при 1573 К, очевидно, вик-

ликано взаємною дифузією матеріалу підкладки і оксидів покриття, що підтверджується змішаним та когезійним характером руйнуванням в контактній зоні.

Таблиця І.

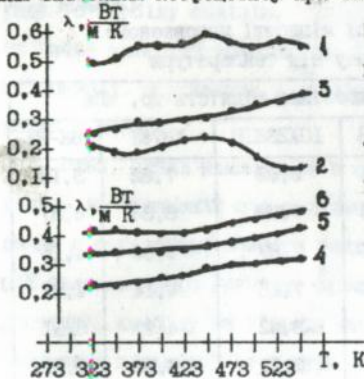
Залежність адгезійної міцності наповненого поліфенілсилоксану від температури

Температура, К	Адгезійна міцність до, МПа			
	Ст. 3	ІОХ23НІ8	ХН78Г	ВК-94
293	3,34	6,92	7,82	3,13
573	4,16	7,38	8,84	4,37
773	4,28	7,87	9,35	4,15
873	3,04	7,65	9,14	4,07
1173	--	3,92	4,77	3,31
1373	--	3,17	3,89	1,78
1573	--	4,17	4,64	1,23

Близьна покриття коливається в межах 74,7...87,7%, починаючись в період їх термічного затвердження і термоокисної деструкції силіційорганічної зв'язки.

Теплопровідність композицій при нагріванні змінюється в широких межах та залежить від фізико-хімічних процесів, що протікають як в зв'язках, так і в композиціях. Нагрівання до 548 К (мал.І) змінює надмолекулярну структуру полімеру, на що вказують згини кривої теплопровідності, які викликані його склуванням і кристалізацією. Після випадку при 873 К отримують схожі криві, оскільки деструкція зв'язки ще не завершилася, а підвищена пористість знижує теплопровідність. При випаді до 1173 К матеріал перетворюється в неорганічний, що викликає збільшення теплопровідності (мал.І). Нагрівання до 1373 К суттєво не змінює кривої. Після термособороння до 1573 та 1773 К коефіцієнт теплопровідності зростає завдяки змінам фазового складу та структури матеріалу. Для полімети-

поліфенілсилоксану характер кривих зміни теплопровідності схожий і відрізняється лише кількістю перегинів та дещо відмінним значенням коефіцієнту при спіканні композиції.



Мал. 1. Залежність коефіцієнту теплопровідності покриттів із поліфенілсилоксану від температури після попереднього випалу при: 1-283 К; 2-873 К; 3-1173 К; 4-1373 К; 5-1573 К; 6-1773 К.

Повищення адгезійної міцності покриттів в період протікання та після завершення деструкції обмежує їх застосування і вимагає модифікування введінням додатків.

В розділі V приведено результати досліджень модифікування розроблених композицій легкоплавкими плombsьоборосилікатними склами, які забезпечують утворення розплаву в температурному інтервалі деструкції поліорганосилоксанів (623...1173 К). Встановлено, що нагрівання до 1873 композиція із додаванням 5% скел супроводжується отриманням меншої кількості циркону і муліту порівняно із складами без додатків. Рефлекси SiO_2 практично відсутні на дифрактограмах, що викликано його розчиненням в розплаві. Введення 10% скел викликає зростання кількості циркону та, частково, муліту. Після випалу композиція із поліфенілсилоксану при 1873 К пори майже відсутні, структура сильно оплавлена і подана рівномірно розподіленими по об'єму кристалами муліту, циркону та залишковими зернами оксидів алюмінію і цирконію, зв'язаних скловидним матеріа-

лом. При використанні поліметилфенілсилоксану розмір кристалів є дещо меншим при більшому ступені оплавлення.

Встановлено, що модифікування композиція плівкобіборосилікатними склами поряд із отриманням більш якісного фазового складу покращує фізико-механічні властивості, особливо адгезійну міцність, яка збільшується в інтервалі деструкції на 1,38...2,14 МПа для покриттів із поліфенілсилоксану (табл.2). При подальшому нагріванні теж відзначається значне зростання сил зчеплення до підкладок. Для поліметилфенілсилоксанових покриттів закономірність є аналогічною.

Таблиця 2.

Залежність адгезійної міцності наповненого поліфенілсилоксану із скловидним додатком від температури (Д-3)

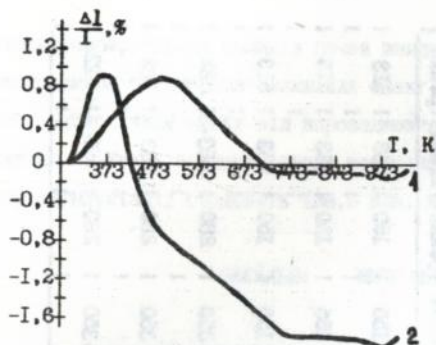
Температура, К	Адгезійна міцність до, МПа			
	Ст. 3	ІОХ23НІ8	ХН78Т	ВК-94
283	4,13	7,58	7,95	4,14
573	5,02	8,80	9,63	4,79
773	5,41	9,64	10,82	5,21
873	5,62	9,79	10,76	5,45
1173	--	8,02	8,84	4,42
1373	--	6,36	7,15	3,69
1573	--	5,19	6,81	2,87

Дилатометричними дослідженнями встановлено, що найбільш суттєво пливки покриттів зсідуються при нагріванні до 973 К (мал.2) в момент найбільш інтенсивної деструкції зв'язок, тому температурний коефіцієнт лінійного розширення та пористість покриттів досліджено після попереднього випалу при дачій температурі. Введення 10% скел при частковому зменшенні зсідання значно понижує пористість і підвищує значення температурного коефіцієнту лінійного розширення (табл.3г).

Таблиця 3.

Оптимальні склади захисних покриттів з модифікуючими додатками та їх властивості

Шифр покриття	Вміст компонентів, мас.%							Зсідання після випалу при 973 К, %		ТКДР після випалу при 973 К, 10 ⁶ , град-1	Пористість після випалу при 973 К, %	Білизна покриття після випалу при 1373 К, %
	баде- леїт	глино- зем	КО-85	КО-923	скло			лінійне	об'ємне			
					№ 1	№ 2	№ 3					
К-1	30	30	40	-	-	-	-	1,87	5,51	8,317	14,34	84,1
Д-1	26	26	38	-	10	-	-	1,83	5,37	8,712	2,27	81,9
Д-2	26	26	38	-	-	10	-	1,84	5,41	8,608	2,25	80,7
Д-3	26	26	38	-	-	-	10	1,85	5,44	8,718	2,28	81,3
К-2	35	35	-	30	-	-	-	2,33	6,82	7,283	15,72	82,7
Д-4	28	28	-	28	10	-	-	2,30	6,73	7,654	2,72	79,8
Д-5	31	31	-	28	-	10	-	2,29	6,70	7,590	2,65	79,6
Д-6	31	31	-	28	-	-	10	2,29	6,71	7,659	2,81	79,9



Мал. 2. Ділятометричні криві покриттів:
1 - складу Д-І;
2 - складу Д-4.

Вихідні композиції для розроблених покриттів готуються в промислових умовах згідно запропонованої схеми, в основі якої лежить сумісне диспергування наповнювачів, легкоплавких додатків та зв'язок в кульових млинах протягом 150-175 год. до розміру зерен не більше 10 мкм після попереднього помелу бадеделе́ту за сухим методом до розміру зерен менше 60 мкм.

Покриття наносять на поверхню матеріалу, що вимагає захисту, методом занурення чи розпилення. В'язкість суспензії перед нанесенням, максимальна температура та оптимальний час затверднення після природнього сушіння залежать від способу нанесення і властивостей зв'язки (табл.4). Товщина плівок покриття становить 0,3...0,4 мм.

Для покращення експлуатаційних властивостей покриттів запропоновано спосіб їх отримання шляхом нанесення першого шару товщиною 100...150 мкм із композиції, в складі якої є 20...30% поліорганосилоксану та 70...80% племб'яборосилікатного скла. Після термозатверднення наноситься поверхневий шар товщиною 150...200 мкм із тої ж зв'язки і 60...70% температуростійкого наповнювача. Перший забезпечує високі адгезійні властивості, а другий - температуро- та термостійкі.

Промислове опробування розроблених покриттів для захисту

ЛНБ ім. В. Стефанива
АН України

Таблиця 4.

Властивості композицій і умови їх затвердіння при нагріванні

Код	Вміст компонентів, мас.%							В'язкість по ВЗ-4, сек ГОСТ 8420-74	Оптимальний час затверд- нення, хв	Температура затвердіння, К			
	Саде- леїт	Гліно- зем	К0-85	К0-923	Скло I	Скло 2	Скло 3						
Д-1	26	26	38	--	10	--	--	18-20	22-24	155	150	563	513
Д-2	26	26	38	--	--	10	--	18-20	22-24	155	150	563	513
Д-3	26	26	38	--	--	--	10	18-20	22-24	155	150	563	513
Д-4	31	31	--	28	10	--	--	16-18	20-22	350	280	583	523
Д-5	31	31	--	28	--	10	--	16-18	20-22	350	280	583	523
Д-6	31	31	--	28	--	--	10	16-18	20-22	350	280	583	523

високотемпературних роликів печей швидкісного випалу керамічних плиток підтвердило захисний ефект розроблених композицій. Економічний ефект від впровадження для цеху керамічної плитки на Мукачівському заводі керамічної плитки за 6 місяців експлуатації становить 128,5 млн. крб. за цінами 1994 р.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ:

1. Наповнені глиноземом та бадделітом силіціорганічні композиції доцільно застосовувати для захисту металів і сплавів при дії високотемпературної корозії. Відносячись у звичайних умовах до покриттів безвипального лакофарбного типу, наповнені композиції при нагріванні перероджуються в температуростійкі силікатні матеріали.

2. Показано, що при нагріванні даних композицій в середовищі повітря протікає термоокисна деструкція зв'язки з утворенням високодисперсного кремнезему, що в кінцевому результаті приводить до утворення циркону і муліту. В середовищі аргону та азоту завдяки термодеструкції матеріал ущільнюється і фазовий склад додатково подано, відповідно, карбідом силіцію та нітридом і карбідом силіцію.

3. Експериментально показано, що в композиціях, отриманих механо-хімічним обробленням наповнювача в середовищі силіціорганічних лаків, при нагріванні ZrO_2 та Al_2O_3 реагують із реакційноздатним SiO_2 , що утворився при деструкції зв'язок. Силікатутворення при нагріванні до 1573...1873 К перетворює матеріал в переплетену сітку із муліту, циркону і непрореагованих зерен оксидів цирконію, алюмінію та силіцію.

4. Утворення пор знижує адгезіану міцність покриттів в 1,8...2,6 рази. Для збільшення рівня зчеплення матеріалу з

підкладкою, а також для покращення захисного ефекту в цілому, необхідно забезпечити мінімальну пористість в температурному інтервалі деструкції зв'язок та збільшити площу контакту між покриттям і підкладкою.

5. Для отримання покриттів із широким температурним інтервалом служби вибрано легкоплавкі добавки, встановлено можливість та ефективність їх застосування. Як добавки запропоновано пловбіяборосилікатні скла при введенні їх до 10 мас.%.
.

6. Встановлено, що добавки утворюють рідку фазу в температурному інтервалі протікання деструкції поліорганосилоксанів, яка заповнює утворені пори і покращує рівень зв'язаності компонентів між собою.

7. Крім того, розтоп пловбіяборосилікатних скел сприяє посиленню кристалізації муліту і, особливо, циркону при нагріванні в інтервалі 1573...1873 К. При цьому матеріал перетворюється в склокерамічний з підвищеним вмістом температуростійких фаз циркону, муліту і непрореагованих залишкових зерен оксидів алюмінію та цирконію.

8. Введення легкоплавких добавок при спіканні матеріалу композиції збільшує адгезіану міцність в 1,9...4,2 рази завдяки підвищенню дієвої площі контакту між покриттям і підкладкою, а також за рахунок посилення зчеплення між фазами в матеріалі покриття.

9. Показано, що розроблені наповнені силіціорганічні покриття доцільно застосовувати для захисту металів і сплавів в режимі лакофарбних матеріалів до проходження термоокисної деструкції зв'язок, а при введенні в їх склад легкоплавких добавок - до 1873 К.

Список опублікованих праць:

1. А. с. № I573782 (СРСР). Склад для жаростійкого покриття. Свідерський В.А., Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. 1990 р.

2. А.с. № I582628 (СРСР). Склад для жаростійкого покриття. Свідерський В.А., Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. 1990 р.

3. А.с. № I714922 (СРСР). Композиція для термостійкого покриття. Свідерський В.А., Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. 1991 р.

4. А.с. № I734364 (СРСР). Композиція для термостійкого покриття. Свідерський В.А., Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. 1992 р.

5. А.с. № I744922 (СРСР). Спосіб отримання захисного покриття. Свідерський В.А., Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. 1993 р.

6. А.с. № I744925 (СРСР). Склад для жаростійкого покриття. Свідерський В.А., Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. 1993 р.

7. Гивлод Н.Н., Ілів В.В., Демушкин В.И. Получение и свойства кремнийорганических композиций./ Тез. докл. школы-семинара по химии поверхности дисперсных систем. -Славское, 1989, С.43.

8. Гивлод Н.Н., Ілів В.В., Ярова Н.В. Взаимодействие полиорганосилоксанов с силикатными материалами в процессе механической обработки./ Вестник ЛПИ "Химия, технология веществ и их применение". -Львов "Вища школа", 1989, С.16-17.

9. Гивлод Н.Н., Ілів В.В., Кречковская О.М. Защитные композиции на кремнийорганическом связующем./ Тез. докл. IV н.-т. конф. молодых ученых и специалистов. -Белгород, 1989, С.9-10.

10. Бек М.В., Гивлод М.М., Ілів В.В. Отримання жаростійких композицій на основі поліорганосилоксанових зв'язок./ Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". -Львів "Вища школа", 1990, С.105-106.

11. Гивлод М.М., Ілів В.В., Назар С.А. Взаємодія в наповнених кремнійорганічних композиціях при нагріванні./ Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". -Львів "Вища школа", 1991, С.100-102.

12. Бек М.В., Гивлод Н.Н., Ілїв В.В. Цирконійсодержащие композиционные жаропрочные покрытия./ Тез. докл. Всес. н.-т. конф. "Физико-химические проблемы материаловедения и новые технологии", часть I "Экология и физико-химические основы технологии". -Белгород, 1991, С.11.

13. Гивлод Н.Н., Ілїв В.В., Бек О.М. Термо- и жаростойкие безобжиговые защитные покрытия./ Тез. докл. Всес. н.-т. конф. "Перспективные направления развития науки и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов", часть I. -Днепропетровск, 1991, С.147.

Ілїв В.В. Защитные температуростойкие цирконийсодержащие композиционные покрытия.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11.- химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, Государственный университет "Львівська політехніка", Львов, 1996. Вид диссертации - рукопись.

Защищается 7 печатных работ и 6 авторских свидетельств, которые содержат теоретические исследования взаимодействия между компонентами наполненных диоксидом циркония и глиноземом полиорганосилоксанов, а также результаты эксперименталь-

них досліджень з метою отримання захисних температуростійких покриттів. Установлено, що їх цілесообразно використовувати для захисту металів і сплавів в режимі лакофарбових матеріалів до проходження термоокислювальної деструкції зв'язок, а при введенні в їх склад легкоплавких добавок - вплоть до 1873 К.

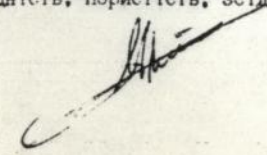
Iliv V.V., Protective temperature-resistant zirconium-containing compositional coatings.

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences in speciality 05.17.11.-chemistry and technology of silicate and refractory non-metallic materials. State university "Lvivska polytechnika", Lviv, Ukraine, 1996.

7 scientific papers and 6 author certificates, containing theoretical investigation of interaction between the components filled with zirconium dioxide and alumina organopolysiloxanes as well as the results of experimental investigation aimed at obtaining protective temperature-resistant coatings, are offered for defence. The coatings were proved to be expedient for protection of metals as paint materials to bonds thermoxygenation destruction occurrence and when introduced of low-melting additives - up to 1873 K.

Ключові слова:

Захисні покриття, наповнені композиції, поліорганосилозани, силціорганічні полімери, механо-хімічне оброблення, адгезіана міцність, пористість, з'єднання, модифікуючі добавки.



Ав 34.530

Підл. до друку 8.04.96. Формат 60x84^{1/16}
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умовн. друк. арк. 1,5
Умов. фарб.-відб. 1,5. Умовно-видав. арк. 1,37
Тираж 100 прим. Зам. 330. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-ІЗ, Ст.Гандори, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Гордощька, 206