

І.В. Ємченко, М.М. Гивлюд, Ю.В. Гуцуляк, Т.Б. Юзьків, О.В. Коваленко
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
кафедра наглядово-профілактичної діяльності
79000, м. Львів, вул. Клепарівська, 35

ЗМІНА ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ПІД ЧАС НАГРІВАННЯ У СЕРЕДОВИЩІ АРГОНУ ТА АЗОТУ

© Ємченко І.В., Гивлюд М.М., Гуцуляк Ю.В., Юзьків Т.Б., Коваленко О.В., 2007

Наведено результати досліджень впливу виду середовища на процеси взаємодії між компонентами захисних покриттів під час нагрівання до температури 1473К.

The results of investigations of environmental type influence on the process of cooperation among components of protective covering in case of heating them to the temperature 1473K is depicted in this article.

Постановка проблеми. Захисні покриття на основі наповнених алюмінію і цирконію оксидами силіційелементорганічних сполук працюють як в атмосфері повітря, так і у нейтральному середовищах. З огляду на це актуальним постає питання зміни їх фазового складу та структури під час нагрівання, а також його впливу на властивості захисних покриттів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Нагрівання силіційелементорганічних сполук у інертному середовищі у зв'язку з відсутністю кисню супроводжується термодеструкцією, а утворені газоподібні продукти подані циклосилоксанами різноманітного складу і будови [1]. Згідно із даними [2], введення мінеральних наповнювачів зменшує інтенсивність термодеструкції силіційелементорганічного компонента, особливо у середовищі аргону. При цьому утворюється рентгеноаморфний мінеральний залишок за рахунок високої дисперсності.

Мета роботи. Мета роботи полягає у вивченні фазового складу і структури наповнених силіційелементорганічних покриттів та його впливу на термічні властивості наповнених алюмінію та цирконію оксидами силіційелементорганічних композицій під час нагрівання у середовищах аргону і азоту.

Методи досліджень і матеріали. Для досліджень використовували вихідні композиції на основі наповненого алюмінію і цирконію оксидами силіційелементорганічних сполук. Фазовий склад і структуру оцінювали за допомогою рентгенофазового, електронномікроскопічного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

Результати досліджень. Дифрактограма наповненого поліфенілсилоксану подана дифракційними максимумами наповнювача (α - Al_2O_3 і α - ZrO_2) слабкої інтенсивності, оскільки зерна наповнювача щільно обкутані шарами полімеру. Під час нагрівання цієї композиції у середовищі аргону з нею відбуваються певні особливі зміни. Так, термооброблення при температурі 1073 К зумовлює зростання інтенсивності вихідних дифракційних максимумів і появи нових рефлексів $d/n = 0,363; 0,260; 0,222; 0,180; 0,166; 0,154$ нм α - ZrO_2 і $d/n = 0,238; 0,174$ нм α - Al_2O_3 (рис. 1). У зв'язку із сильною деполімеризацією силоксанового ланцюга нагрівання приводить до часткової кристалізації його фрагментів як у формі α -кристобаліту ($d/n = 0,415; 0,292; 0,164$ нм), так і β -кристоболіту ($d/n = 0,404; 0,248; 0,246; 0,202$ нм) незначної інтенсивності. Крім того, на дифрактограмі фіксується рефлекс із $d/n = 0,251$ нм незначної інтенсивності, який характерний силіцію карбїду. Всі інші рефлекси силіцію карбїду збігаються із рефлексами наповнювача. Утворення SiC зумовлене відновленням утвореного кремнезему карбоном і воднем, які є продуктами термодеструкції зв'язки. Крім того, деструктивний розклад призводить до створення певного тиску газоподібних продуктів у порах матеріалу, що посилює відновлення силіцію та його взаємодію з карбоном, що

підтверджується також і зміною кольору зразків від сіро-чорного при 873 К, викликаного карбоном, до біло-сірого при 1073 К, викликаного силіцію карбідом і відсутністю карбону.

Зростання температури до 1223 К приводить до частковї кристалізації β -кристаліту та утворення карборунду, про що свідчить збільшення інтенсивності відповідних дифракційних максимумів у 1,14 та 1,09 раза (крива 3, рис. 1).

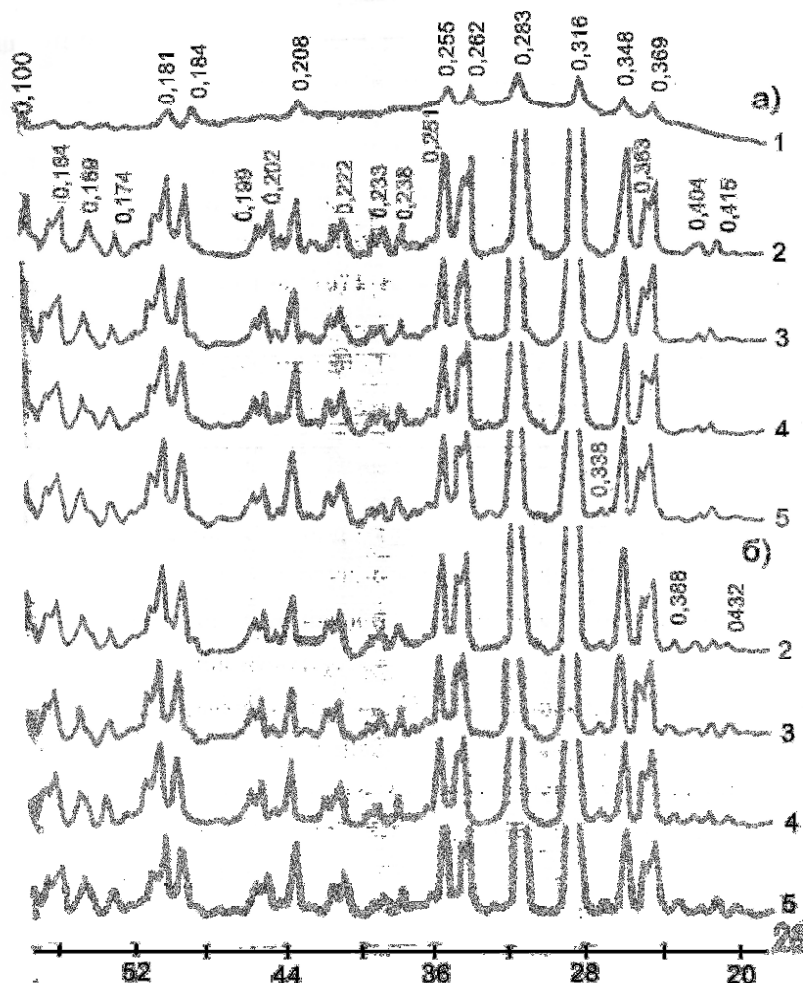


Рис. 1. Дифрактограми наповненого алюмінію оксидом і цирконію діоксидом поліметилфенілсилоксану під час нагрівання в атмосфері аргону (а) і азоту (б): 1 – вихідний; 2 – 1073 К; 3 – 1273 К; 4 – 1473 К; 5 – 1673 К

Випал зразків при 1373 К свідчить про часткову стабілізацію силоксанових груп, оскільки на дифрактограмах можна відзначити зниження інтенсивності максимумів α -кристаліту та зростання їх для β -кристаліту.

Подальше нагрівання до 1473 К приводить до початку твердофазового спікання композиції, яке зумовлено підвищеною дисперсністю силоксанових сполук. Внаслідок цього на дифрактограмі (крива 4, рис. 1) з'являються рефлекси муліту ($d/n = 0,342; 0,338$ нм) незначної інтенсивності. Під час нагрівання до температури 1673 К інтенсивність ліній муліту зростає в 1,1–1,2 раза порівняно з випалом при цій температурі в окисному середовищі, а також з'являються рефлекси циркону ($d/n = 0,440; 0,330; 0,252; 0,207$ нм) [3].

Отже, випал наповнених глиноземом і бадделітом поліорганосилоксанів в атмосфері аргону зумовлює проходження термодеструкції органічної складової. Завдяки частковому відщепленню фрагментів деполімеризованого силоксанового ланцюга гідрогеном та карбоном і взаємодії продукту відновлення з останнім утворюється силіцію карбід поряд із кристалізацією α - і β -кристаліту при 1073 К. Подальше нагрівання приводить до неістотного посилення утворення SiC та криста-

лізації α - і β -кристаліту. Завдяки сильній деполімеризації кремнійкисневого ланцюга під час нагрівання до 1473 К спостерігається утворення мулітової фази, кількість якої збільшується із зростанням температури.

Проведення термічного оброблення наповненого поліорганосилоксану в середовищі азоту теж спричиняє проходження термодеструкції зв'язки. Подальше нагрівання до 1073 К викликає поряд із розпорядкуванням ланцюга відновлювальні процеси окремих фрагментів з утворенням силіцію карбїду. Крім того, відновлювальні процеси разом з нагріванням сприяють взаємодії силіцію з атомами азоту та утворенню силіцію нітриду, якому відповідають на дифрактограмі рефлекси незначної інтенсивності ($d/n = 0,432; 0,388; 0,337; 0,232$ нм). Всі інші дифракційні максимуми знайти неможливо через їх збіг із максимумами інших компонентів та незначну інтенсивність.

Випал зразків при 1223 К приводить тільки до незначного посилення інтенсивності рефлексів Si_3N_4 . Фазовий склад композиції після нагрівання до 1473 К характеризується інтенсивнішими рефlekсами муліту, що дозволяє висловити припущення про каталізуючу дію азотних сполук чи чистого азоту, який проникає частково в пори покриття, на процес мулітоутворення.

Результати досліджень дозволяють зробити висновок, що під час проходження термодеструкції в наповнених поліорганосилоксанах при нагріванні в азоті поряд з сильним розпорядкуванням структури відбувається відновлення силіцію діоксиду і утворення його карбїду та нітриду. Наявність останніх значно підвищує захисні властивості покриттів під час експлуатації в інтервалі температур 1073–1473 К. У разі нагрівання до 1473 К в системі кристалізується муліт, кількість якого інтенсивно зростає із підвищенням температури. Отже, під час нагрівання наповнених поліорганосилоксанів в атмосфері азоту поряд з утворенням вже відомих муліту і циркону, в композиціях додатково кристалізується карбїд і нітрид силіцію.

Нагрівання композицій карборансилоксан- алюмінію оксид у середовищах аргону і азоту має деякі відмінності порівняно з поліорганосилоксанами. Дифрактограма вихідної композиції містить рефлекси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з $d/n = 0,34840,255; 0,237; 0,208; 0,174$ нм.

Нагрівання композиції в аргоновому середовищі до 1073 К приводить до термодеструкції зв'язки з утворенням α -кристаліту ($d/n = 0,361; 0,193$ нм) і інших модифікацій кремнезему, рефлекси яких збігаються з рефlekсами наповнювача. На дифрактограмі присутні рефлекси муліту ($d/n = 0,336; 0,283; 0,231$ нм) і рефлекси з $d/n = 0,387; 0,264$ нм. Останні можна віднести до AlB_{12} , який утворюється з продукту термодеструкції карборансилоксану-бору і продукту відновлення алюмінію оксиду. Підвищення температури нагрівання до 1273 К дещо зменшує рефлекси модифікацій кремнезему за рахунок появи рефлексів з $d/n = 0,251; 0,217$ нм, характерних для силіцію карбїду (рис. 2).

Подальше нагрівання до 1373 К супроводжується зменшенням інтенсивності проміжних модифікацій (χ - і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) і появою рефлексів α -тридиміту ($d/n = 0,373$ нм) і нових рефлексів муліту ($d/n = 0,342; 0,2244 0,212; 0,170$ нм).

Нагрівання до температури (1423 К приводить до істотних кристалохімічних змін. На дифрактограмі значно зростають рефлекси силіцію карбїду ($d/n = 0,251; 0,217; 0,152$ нм), AlB_{12} ($d/n = 0,387; 0,264; 0,204$ нм) і з'являються нові рефлекси муліту ($d/n = 0,219; 0,183; 0,152$ нм). Присутні також дифракційні максимуми $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, α - і γ -кристаліту.

Дифрактограма термооброблених в азотному середовищі при 1073 К композицій містять дифракційні максимуми, характерні для α -кварцу, α -кристаліту і α -тридиміту ($d/n = 0,361; 0,318; 0,212; 0,208; 0,193$ нм), а також AlB_{12} ($d/n = 0,386; 0,246$ нм) і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d/n = 0,349; 0,255; 0,238; 0,174$ нм). У системі починає кристалізуватися муліт, про що свідчать рефлекси з $d/n = 0,342; 0,283; 0,231; 0,218; 0,212$ нм.

Підвищення температури нагрівання до 1373 К приводить до збільшення інтенсивності рефлексів муліту і появи рефлексів силіцію нітриду і бориду ($d/n = 0,432; 0,388; 0,337; 0,279; 0,260; 0,255$ нм). Подальше нагрівання до 1473 К характеризується інтенсивним зростанням рефлексів муліту, Si_3N_4 , Si_3B_4 і AlB_{12} .

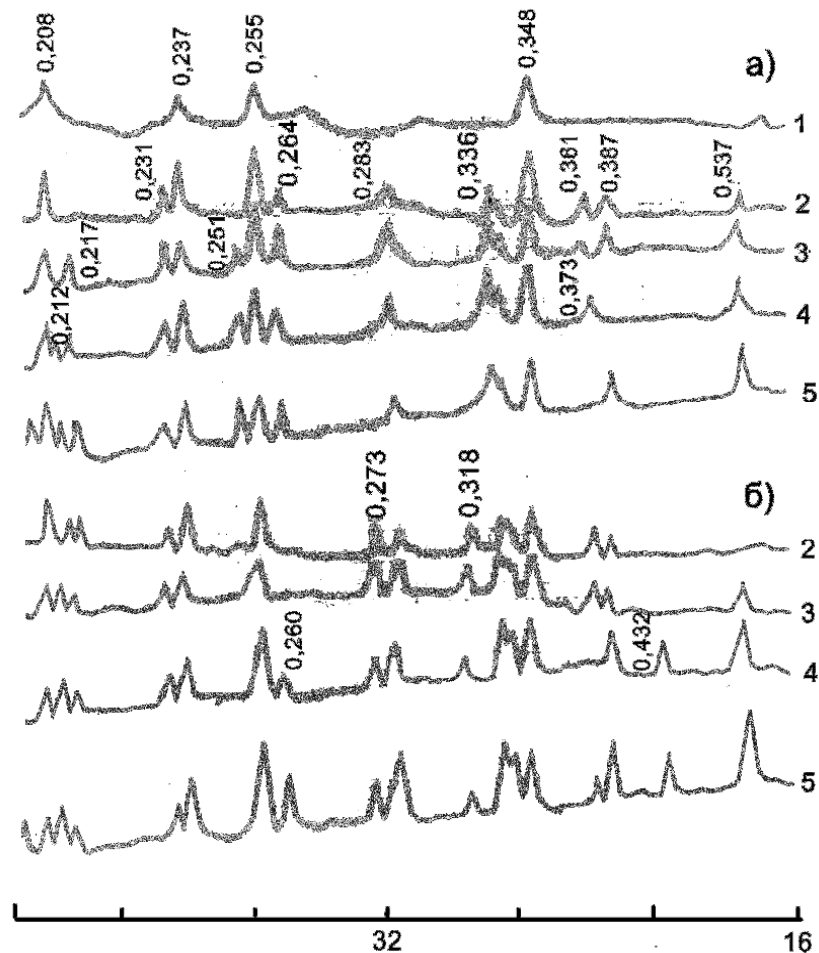


Рис. 2. Дифрактограми наповненого алюмінію оксидом карборансилоксану під час нагрівання у середовищі аргону (а) і азоту (б): 1 – вихідний; 2 – 1073 К; 3 – 1273 К; 4 – 1373 К; 5 – 1473 К

Результати рентгенофазових досліджень цієї композиції під час нагрівання в атмосфері аргону і азоту підтверджуються ІЧ-спектроскопією.

Отже, під час нагрівання наповненого оксидом алюмінію карборансилоксану у середовищі аргону і азоту, окрім муліту і модифікацій кремнезему, в системі утворюється силіцію карбід, нітрид і борид.

Висновки. Дослідженнями встановлено, що нагрівання наповнених силіційелементорганічних покриттів у середовищі аргону і азоту зумовлює утворення щільного матеріалу, структура якого подана переплетеною сіткою циркону і муліту і додатково карбіду і нітриду силіцію – наявність вказаних кристалічних фаз збільшує у 1,4–1,6 рази термічну стійкість і у 2 рази жаростійкість матеріалів.

1. Ebsworth E.A., Franriss S.G. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and (p-d). Bonding in Silicon Compounds* / I. Amer. Ceram. Soc., 1963. V85, № 21. – P. 3516– 3617. 2. Свидерский В.А. Полифункциональные кремнийорганические защитные покрытия на основе оксидов и силикатов. – К., 1987. – 466 с. 3. Гивлюд М.М., Ємченко І.В. Покриття для високотемпературного захисту конструкційних матеріалів. – Львів: Каменяр, Вип. 6. – 2005. – С.472–476.