

відновлення оксидів заліза і каталітичного відкладення вуглецю на поверхні пор. Утворення рідкої фази, насиченої FeO, і змочування нею перевідкладеного вуглецю призводить до переходу сірого забарвлення в чорне.

1. *Тепловые процессы в технологии силикатов / А.В. Ралко, А.А. Крупа, Н.Н. Племяников и др. – К., 1986.* 2. *Beardmore G., Ford R. The interrelationship between carbon and water removal during the firing process // Trans. and J. Brit. Ceram. Soc. – 1986. – V.85. – N.4. – P. 137–143.* 3. *Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М., 1956.* 4. *Симонов В.К., Руденко Л.Н., Ростовцев С.Т. Влияние некоторых солей на кинетику восстановления окислов железа в токе СО и на распад окиси углерода // Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов.– М., 1972. – С. 67–70.* 5. *Yung Tsen Chien, Yung Chao Ko. Causes of refractory disintegration in a carbon monoxide environment // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1983. – V. 62. – № 7 – P. 779–783.* 6. *Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. – М., 1950.*

УДК 666.3.017

**М.М. Гивлюд, Н.І. Топилко, З.І. Боровець**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## **ОКСИД-СИЛІКАТНІ ЗАХИСНІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

© Гивлюд М.М., Топилко Н.І., Боровець З.І., 2006

**Запропоновано склади покриттів оксид-силікатного типу. Вивчено їх властивості за високих температур і показано можливість використання таких матеріалів як високотемпературних захисних покриттів.**

**Compositions of oxide-silicate coatings are proposed. The properties of this coatings are investigated in high temperatures. The possibility of their usage as protective high temperature coatings is shown.**

**Постановка проблеми.** Сьогодні, на жаль, не створено сучасних досить ефективних конструкційних матеріалів, які б мали високі міцнісні і корозійні властивості за високих температур. Вирішення проблеми частково можливе за рахунок модифікації поверхні матеріалу різноманітними додатками або захисними покриттями на основі оксид-силікатного чи керамічного складу. Достатнього захисного ефекту можна досягнути під час нанесення на поверхню конструкційних матеріалів покриттів на основі оксидного наповнювача і зв'язки, які під час нагрівання в результаті хімічної взаємодії між компонентами перетворюються в оксид-силікатний шар.

Ця проблема підтверджує актуальність наукових досліджень, спрямованих на вдосконалення існуючих та створення нових високоефективних захисних оксид-силікатних покриттів для підвищення довговічності конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високих температур і корозійно-активних середовищ.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вибір конструкційних матеріалів для роботи в режимі високих температур і механічних навантажень залежить від прогнозованого терміну служби. Під час експлуатації виробів в інтервалі температур 300–500 °С використовують термостійкі сталі і сплави, які зберігають міцність і опір газовій корозії, а за температури вище 500 °С – складні сплави на основі Ti, Ni, Cr, Co, W, Fe [1]. Підвищити опір матеріалу до газової корозії за високих температур можливо формуванням на його поверхні якісного захисного покриття, регулюванням відповідного фазового складу. Надійний захисний ефект забезпечується регулюванням відповідного фазового складу і структури оксид-силікатного покриття [2–4].

**Мета роботи** – дослідити можливості використання наповнених оксидами алюмінію і цирконію силіційорганічних лаків як вихідних матеріалів для отримання високотемпературних захисних керамічних покриттів.

**Методи досліджень і матеріали.** Для досліджень використовували оксидні наповнювачі (оксиди цирконію, алюмінію) та поліметилфенілсилоксановий лак як зв'язки. Фазовий склад і структуру отриманих матеріалів вивчали методами фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, електронна мікроскопія). Адгезійну міцність та довговічність за високих температур вивчали за стандартними методиками.

**Результати досліджень.** Вихідні композиції для захисних покриттів готували шляхом сумісного механо-хімічного оброблення оксидних компонентів в середовищі поліметилфенілсилоксану. Термін оброблення визначався ступенем прививання полімеру до наповнювача, який знаходиться в межах 5–8,5 мас. %.

Покриття наносили на досліджувані матеріали методом занурювання або шляхом пульверизації завтовшки 200–400 мкм. Ефективність захисної дії покриття якісно і кількісно залежить від фізико-хімічних процесів, які проходять під час нагрівання в ньому і на границі матеріал-покриття. За формування захисного покриття відбуваються процеси змочування і розтікання вихідної композиції, утворення контакту між фазами з виникненням адгезійного зв'язку, який доволі широко змінюється із ростом температури.

Залежність зміни адгезійної міцності від температури вивчали на оптимальних складах композицій для захисних покриттів. Адгезійна міцність покриття після затвердіння на повітрі змінюється незначною мірою (залежно від вмісту оксидного наповнювача). Адгезійна міцність набуває високого значення під час застосування як підкладки жаростійких сплавів ОТ4 і ХН78Т за рахунок доброго розтікання рідкого адгезиву та його полімеризації за контакту з підкладкою і повітрям.

Затвердіння покриттів за температури 300 °С приводить до збільшення адгезійної міцності на 30–35 % для сплаву ОТ4 і 20–25 % – для сплаву ХН78Т. Зростання адгезійної міцності викликане, очевидно, тільки зміною властивостей поліметилфенілсилоксану. Створення відповідної площі контакту між покриттям і підкладкою проходить за рахунок змочування поверхні суспензією, заповнення тріщин і впадин. Додаткове термічне оброблення приводить до посилення процесу полімеризації зв'язки з утворенням зв'язків між покриттям і підкладкою, що викликає зростання адгезійної міцності за рахунок гнучкості поліметилфенілсилоксану, який містить не лише фенільні, але й метильні радикали в процесі затвердіння, макромолекули яких легше витягуються в спіралеподібних ділянках.

Термічне оброблення зразків за температури 600 °С приводить до значного зменшення адгезійної міцності для композицій на основі поліметилфенілсилоксанової зв'язки, що обумовлено величиною площі контакту між підкладкою та покриттям, шляхом утворення пористої плівки оксидів металу на поверхні зразків. Для сплаву ОТ4 вона є товстою та маломіцною, частково відділяється разом із покриттям від поверхні. Руйнування у контактній зоні набуває для сплаву ХН78Т змішаного когезійного характеру.

Процеси руйнування структури покриттів продовжуються під час нагрівання до температури 1100 °С. Покриття складаються при цьому із слабкозв'язаних між собою оксидів цирконію, алюмінію та силіцію. Адгезія покриттів до підкладки зумовлена, очевидно, за рахунок обплавлення матеріалу та кристалізації кремнезему. Міцність зв'язку оксидних складових покриття до підкладок зменшується. Характер контактної зони для усіх покриттів є когезійним. Відсутність взаємодії між підкладкою і покриттям пояснює різке падіння адгезійної міцності за температур, вищих від максимальної температури їх стійкості. Адгезійна міцність цих покриттів на підкладках із сплаву ОТ4 і ХН78Т за температури 1100 °С зменшується у 4,2–5,1 раза. Таке зниження адгезійної міцності також зумовлено модифікаційними перетвореннями оксидів Al, Si, Zr, що підтверджено рентгенофазовим аналізом. Введення до складу композиційних покриттів 5–8 мас. % легкоплавкого скла збільшує значення адгезійної міцності в інтервалі температур 600–1200 °С на 40–60 % порівняно з вихідними.

Використання захисних покриттів на основі наповненого оксидами поліметилфенілсилоксану за рахунок їх взаємодії з матеріалом підкладки істотно змінює міцнісні показники за високих температур.

Характер деформування сплаву ОТ4 (умови випробування:  $T = 1000^{\circ}\text{C}$ , середовище – повітря, навантаження – 10 МПа) показано на рис. 1. У сплаві без покриття процес деформування характеризується короткотривалою повзучістю, що виражається лінією без характерних ділянок. Процес деформування з покриттям включає усі стадії повзучості. Порушення суцільності покриття виникає за величини відносної деформації  $15 \pm 2\%$ . Утворені тріщини різко збільшують швидкість повзучості, що відповідає третій ділянці на кривій деформування.

Покриття збільшують час до руйнування порівняно із вихідним матеріалом. За зазначених умов випробувань довготривала міцність сплаву ОТ4 без покриття становить 30 хв, а з покриттям на основі наповненого поліметилфенілсилоксану – 180 хв, що відповідає збільшенню довговічності у 6 разів.

Форма кривих деформування сплаву ХН78Т (умови випробування:  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ , середовище – повітря, навантаження – 20 МПа) має усі стадії повзучості (рис. 2). Величина пластичної деформації становить  $28 \pm 2\%$ . Границя довготривалої міцності зростає аналогічно до сплаву ОТ4. Покриття на сплаві ХН78Т збільшує час до руйнування: довготривала міцність сплаву без покриття становить 20 хв, а з покриттям – 105 хв, що відповідає зростанню довговічності у 5,25 раза.

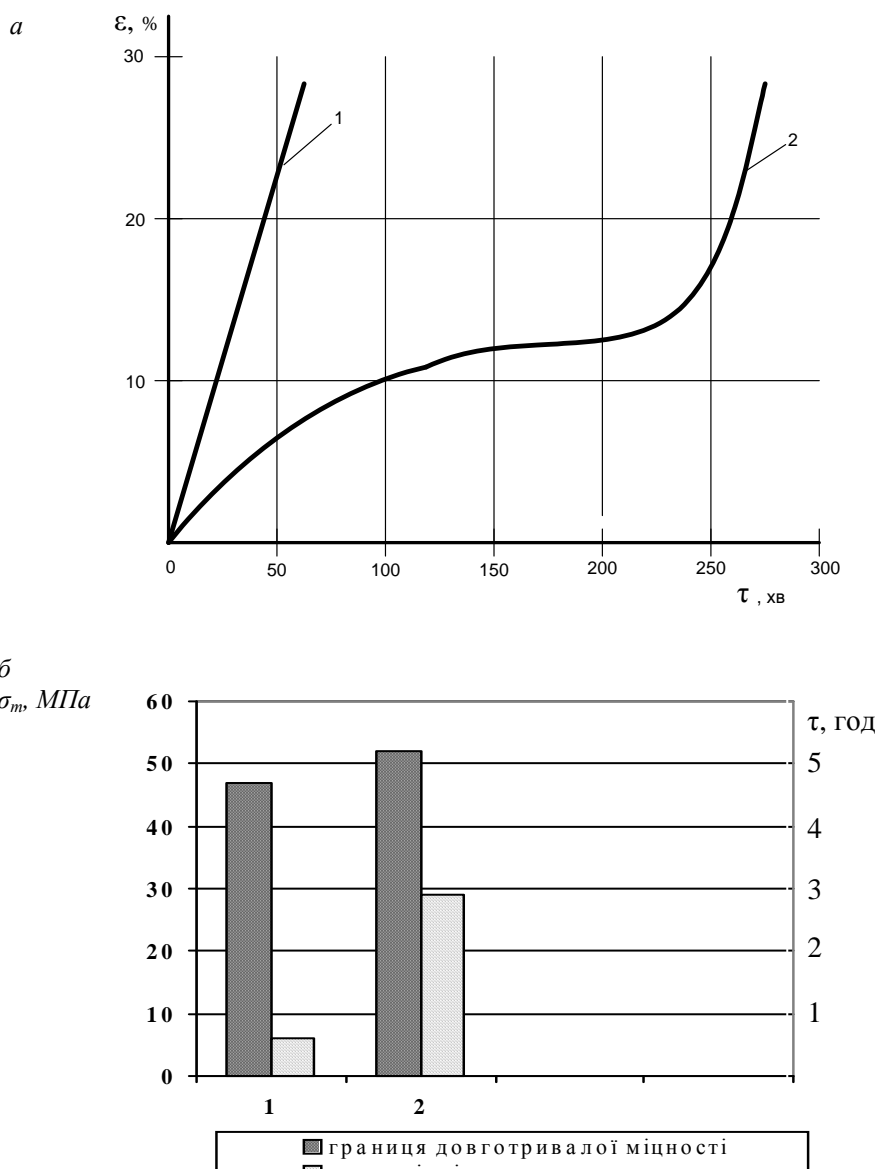


Рис. 1. Криві повзучості (а) та довготривалої міцності (б) сплаву ОТ4:  
1 – без покриття; 2 – з покриттям на основі  $\text{KO-921} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$

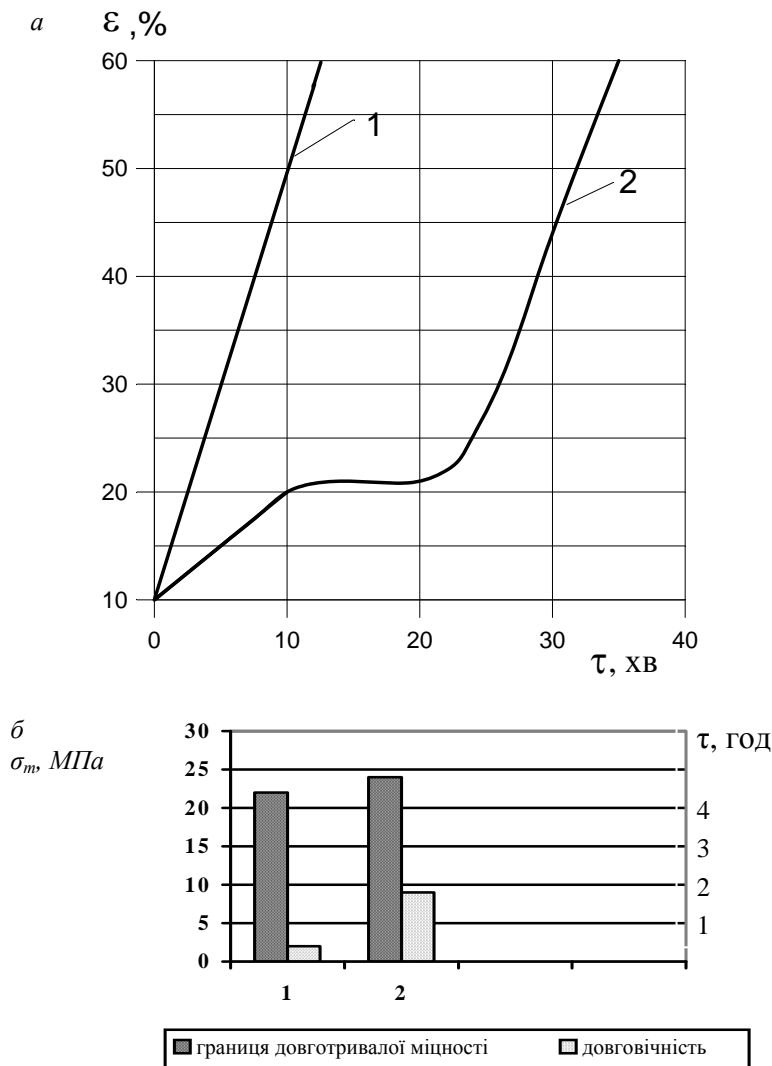


Рис. 2. Криві повзучості (а) та довготривалої міцності (б) сплаву ХН78Т:  
 1 – без покриття; 2 – з покриттям на основі  $KO-921+Al_2O_3+ZrO_2$

**Висновок.** Проведеними дослідженнями встановлено можливість використання наповненого оксидами алюмінію і цирконію поліметилфенілсилоксану як високотемпературних захисних покриттів для сплавів ОТ4 і ХН78Т.

1. Гивлюд М.М., Вахула О.М. Залежність термічного коефіцієнта лінійного розширення від складу і температури // Міжн. наук.-техн. конф. “Технологія і використання вогнетривів і технічної кераміки в промисловості”. – Харків, 2002. – С. 63–64. 2. Гивлюд М.М., Пона М.Г., Вахула О.М. Хімічна стійкість композиційних покриттів до дії агресивного середовища // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2003. – №488. – С. 352–355. 3. Гивлюд М.М., Вахула О.М., Топилко Н.І. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зони контакту покриття-підкладка // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2004. – №497. – С. 131–134. 4. Гивлюд М.М., Вахула О.М., Пона М.Г. Жаростійкі покриття для конструкційних матеріалів // Міжн. наук.-техн. конф. “Технологія і використання вогнетривів і технічної кераміки в промисловості”. – Харків, 2004. – С. 69–70.