

УДК 666.94.015

М.М. Гивлюд, В.В. Ілів, З.І. Боровець

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів**ТЕРМО- І ЖАРОСТІЙКІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ
НАПОВНЕНИХ СИЛІЦІЙЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

© Гивлюд М.М., Ілів В.В., Боровець З.І., 2001

Визначено термо- і жаростійкість захисних покриттів на підкладах різної хімічної природи в широкому інтервалі температур. Проведено оцінку корозійної стійкості підкладів з вказаними покриттями.

The thermal- and heat resistance of sheetings on linings of a different chemical nature in a wide interval of temperatures are determined. The valuation of corrosion resistance of linings with the indicated covers is conducted.

Термостійкість захисних покриттів визначається її фазовим складом і змінюється із збільшенням температури. При нагріванні наповнених силіційелементоорганічних покриттів спочатку проходять процеси деструкції зв'язки, які супроводжуються зсіданням матеріалу, а далі фізико-хімічні процеси взаємодії з утворенням нових кристалічних фаз (циркону і муліту), що також викликають появу внутрішніх напружень [1, 2, 3]. Значення цих напружень пропорційне ТКЛР і зменшується із збільшенням коефіцієнта теплопровідності матеріалу.

При нагріванні покриттів максимальне значення ТКЛР знаходиться в інтервалі температур 293–873 К $[(4,2-6,0)10^{-5} \text{ K}^{-1}]$, що зумовлено зсіданням покриття при його твердненні. Термоокисна деструкція зв'язки при нагріванні понад 473 К веде до зменшення ТКЛР покриттів. Мінімальне значення характерне для наповненого оксидом алюмінію карборансилоксану при 1 193 К $(4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ і для наповненого оксидами алюмінію і цирконію поліметилфенілсилоксану при 1 273 К $(6,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$. Підвищення температури нагрівання понад 1 273 К для всіх покриттів веде до часткового зменшення ТКЛР за рахунок утворення в їх складі нових кристалічних фаз у формі муліту і циркону, значення ТКЛР яких є нижче за ТКЛР вихідних оксидних складових (ТКЛР муліту, циркону, корунду і баделеїту відповідно дорівнює 4,5; 4,6; 8,3 і $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Введення в склад наповнених силіційелементоорганічних покриттів легкоплавких додатків у температурному інтервалі 893–1 273 К зменшує значення ТКЛР за рахунок зміцнення кристалічного каркасу розтопом скла, а вище ніж 1 273 К також спостерігається деякий його ріст, за винятком покриттів на основі карборансилоксанової зв'язки.

Термостійкість досліджувальних матеріалів з покриттям залежить, окрім наявності процесів взаємодії в контактній зоні, від сумісності їх ТКЛР. Так, термостійкість стопу АМг-6 з покриттями (табл. 1) є максимальна, бо формування адгезійного контакту покриття з стопом проходить з наявністю силіційелементоорганічної зв'язки, хоч різниця ТКЛР є досить значна.

Термостійкість матеріалів з покриттями

№ з/п	Склад покриття	ТКЛР 10^{-6} K^{-1}	Термостійкість, цикли			
			Матеріал підкладу і його ТКЛР, 10^{-6} K^{-1}			
			АМг-6 (26,5)	09Г2С (12,6)	ОТ-4 (8,2)	ХН78Т (16,4)
1	КО-08+Al ₂ O ₃	7,8	12...16	2...3	6...8	3...4
2	КО-08+Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	6,4	14...18	3...4	5...7	2...3
3	КО-978+Al ₂ O ₃	6,8	15...17	3...4	5...7	3...4
4	К-2104+Al ₂ O ₃	4,9	24...30	1...2	4...6	2...4
5	Склад 1 + легкотопкий додаток	7,2	14...18	2...3	8...10	5...7
6	Склад 2 + легкотопкий додаток	5,8	18...20	3...4	4...6	4...6
7	Склад 3 + легкотопкий додаток	6,0	18...20	4...5	5...7	5...7
8	Склад 4 + легкотопкий додаток	4,00	32...36	3...4	4...6	3...4

Примітка. Термостійкість стопу АМг-6 з покриттями визначалась кількістю циклів нагрівання до 673 К і охолодження до руйнування покриття. Для решти матеріалів температура нагрівання становила 1273 К.

Для решти матеріалів різниця ТКЛР становить 40–110 %, результатом чого є низьке значення термостійкості. Винятком є стоп ОТ-4, ТКЛР якого відрізняється від ТКЛР покриттів на 5–40 % і, як наслідок, термостійкість значно вища, порівняно з іншими матеріалами.

Введення легкотопких додатків у склад покриттів дещо знижує ТКЛР покриттів при 1073 К, але в загальному термостійкість виробу зростає. Стійкість матеріалів до окислення і опору газовій корозії при високих температурах визначає їх жаростійкість. Більшість матеріалів, які контактують з гарячими газами і повітрям, піддаються корозії, результатом чого є їх руйнування. Газова корозія суттєво зменшує довговічність виробів, особливо металів і стопів. Жаростійкість сталі чи стопу залежить від проникливості і міцності плівки оксиду на його поверхні, яка утворюється під час газової корозії при високих температурах. Але, в багатьох випадках, ця плівка пориста і через неї проникає високоактивний кисень при високих температурах, що поглиблює корозію матеріалу. Покращити щільність захисної плівки на поверхні матеріалу і її міцність можна нанесенням захисних покриттів, що, своєю чергою, покращує жаростійкість. Корозійну стійкість металів і стопів оцінюють за швидкістю проникнення корозії в матеріал, а кількісно – за зменшення товщини металу внаслідок корозії, вираженої в мм/рік.

Корозія стопу АМг-6 без покриття починається при нагріванні вище ніж 373 К і найбільш інтенсивно проходить в інтервалі температур 773–873 К. Для сталі 09Г2С і стопів ОТ-4, ХН78Т початок корозії зміщується відповідно до 823, 873 і 923 К. Максимум корозії для цих матеріалів знаходиться в інтервалі температур 1073–1473, 1173–1473 і 1273–1473 К. Глибина корозії при максимальній температурі випробувань становить для стопів АМг-6, ОТ-4, ХН78Т відповідно 6,9; 3,3; 1,4 мм/рік, а для сталі 09Г2С – 9,8 мм/рік.

Нанесення на вказані матеріали наповнених силіційелементоорганічних покриттів зміщує початок корозії для стопу АМг-6 до 573 К. При температурі випробування 873 К глибина корозії значно менша і становить відповідно 1,2–3,3 мм/рік.

Максимальне значення корозії відзначено при використанні наповнених оксидами алюмінію і цирконію поліметилфенілсилоксанів, а мінімальне – для наповненого оксидом алюмінію карборансилоксану. Ймовірно ефективність останнього покриття зумовлена наявністю в його складі розтопу і, як результат, вищої щільності. Для сталі 09Г2С і стопу ОТ-4 з покриттями максимум росту корозії зміщується відповідно на 100 і 50 К. Для стопу ХН78Т наявність покриття на максимум не впливає. В інтервалі температур 873–1273 К максимальне значення корозії за рахунок покриттів спостерігається для сталі 09Г2С, яке становить 1,6–3,2 мм/рік, що у 1,5–3 рази менше як в матеріалі без покриття. Для стопів ОТ-4 і ХН78Т зменшення корозії в цьому інтервалі температур дещо менша і становить відповідно 0,5–0,8 мм/рік і 0,18–0,26 мм/рік.

Нагрівання в інтервалі 1273–1473 К матеріалів з покриттями призводить до інтенсивної корозії за рахунок їх великої відкритої пористості. Винятком є матеріал з покриттям на основі наповненого оксидом алюмінію карборансилоксану, який зменшує глибину корозії на 50–100 % порівняно з іншими покриттями. За ефективністю дії наповнені оксидами силіційелементоорганічні покриття при використанні їх як антикорозійних можна розмістити в ряд, залежно від виду зв'язки: (наповнені) карборансилоксанові, поліалюмосилоксанові і полісиліційсилоксанові. При температурі використання 1473 К глибина корозії зменшується для сталі 09Г2С в 1,3–2,5 раза; для стопів ОТ-4 і ХН78Т в 1,5–2,6 і в 1,7–2,9 раза, порівняно з матеріалами без покриття.

Введення в склад покриттів легкотопких додатків значно зменшує глибину корозії всіх матеріалів на всьому температурному інтервалі. Таке збільшення жаростійкості підкладу проходить внаслідок зменшення відкритої пористості покриттів за рахунок утворення розтопу. При цьому створюється бар'єр для проникнення кисню до поверхні матеріалу і, як наслідок, зменшення глибини корозії. Мінімальне значення глибини корозії спостерігається при використанні покриттів на основі наповненого карборансилоксану з легкотопким додатком, а максимальне – для наповнених поліметилфенілсилоксанових. Глибина корозії при 873 К для АМг-6 становить 0,2–0,6 мм/рік. Для сталі 09Г2С при температурі випробування 1473 К глибина корозії – 1,2–3,1 мм/рік, стопів ОТ-4 і ХН78Т відповідно – 0,3–0,8 і 0,1–0,22 мм/рік. Таке зменшення глибини корозії відповідно збільшує довговічність виробів при роботі в умовах високих температур і газової корозії.

1. Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь А.Б. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів // *Матеріали III Міжнар. конф.* – Львів, 1996. – С. 184–186. 2. Пащенко А.А., Свідерський В.А., Гивлюд Н.Н. и др. Жаропрочные биостойкие защитные покрытия для конструкционных материалов // *Конструкции и технология изделий из неметаллических материалов.* – М., 1982. – С. 124–129. 3. Пащенко А.А., Свідерський В.А., Бек М.В. и др. Пути повышения эксплуатационной надежности жаростойких покрытий // *Физико-химические аспекты прочности и жаростойкости неорганических материалов.* – М., 1986. – Ч. 1. – С. 171.