

системи $K_2SO_4-CuSO_4$, що нанесені на його поверхню, приводить до взаємодифузії катіонів міді та калію з катіонами натрію скла, що супроводжується зміною гідрофобності поверхні натрію.

1. Takeda S., Yamamoto K., Matsumoto K., *Coloration due to colloidal Ag particles formed in float glass // J. of Non-Crystalline Solids.* – 2000. – 265. – P. 133–142. 2. Yasuo Hayashi, Matsumoto Kiyoshi, Masahiro Kudo. *Механізм дифузії олова в скло під час флоат-процесу // J. Surface Sci. Soc. Jap.* – 2001. – 22, № 7. – P. 2–8.

УДК 666. 972.088

М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,
*Львівська комерційна академія,
кафедра експертизи товарів і послуг

ВПЛИВ КОМПОНЕНТІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД І СТРУКТУРУ ПОКРИТЬ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЗАХИСТУ МАТЕРІАЛІВ

© Гивлюд М.М., Ємченко І.В., 2005

Встановлено вплив компонентів вихідних складів на формування фазового складу і структури захисних покриттів під час нагрівання.

The influence of components of initial structures on formation of phase structure and structures of sheetings is established at heating.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Збільшити довговічність конструкційних матеріалів в умовах їх високотемпературного нагрівання можливо використанням захисних покриттів. Надійність і довговічність захисту залежить від природи вихідних компонентів, характеру дії агресивного середовища і температурного інтервалу експлуатації матеріалу. Для отримання захисних покриттів з високими температуро- і жаростійкими властивостями для конструкційних матеріалів найперспективнішими є матеріали на основі наповнених оксидами алюмінію, цирконію, титану силіційелементорганічних композицій [1, 2]. Дослідження модельних систем $Al_2O_3-SiO_2$, ZrO_2-SiO_2 і $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ показали, що найоптимальнішим є матеріал з мінімально можливим вмістом кремнезему після термоокисної деструкції силіційелементорганічної зв'язки.

Збільшення вмісту кремнезему поруч із інтенсифікацією процесу утворення мулітової і цирконової фаз призводить до кристалізації β -кристобаліту, який значно погіршує властивості будь-якого силікатного матеріалу [3].

Мета роботи. Вивчення впливу компонентів на процеси структуро- і фазоутворення захисних покриттів під час нагрівання в широкому інтервалі температур.

Результати досліджень. Вивчені закономірності процесів взаємодії силіційелементорганічних сполук з оксидами алюмінію і цирконію створили умови для розроблення ефективних методів їх регулювання за допомогою рецептур вихідних композицій і умов термооброблення.

Здатність оксиду алюмінію змінювати реакційну здатність зв'язку Si–O у широкому діапазоні температур, а також утворювати алюмосилікати за рахунок зв'язування продуктів термоокислювальної деструкції силіційелементорганічних сполук обумовлює його вміст практично у всіх складах вихідних композицій для захисних покриттів. Діоксид цирконію як наповнювач характеризується аналогічною поведінкою. Для досліджень використовували поліметилфенілсилоксан

(КО-08), поліфенілсилоксан (КО-85) і поліалюмосилоксан (КО-978). Технологічні властивості вихідних складів композицій визначаються як типом силіційелементорганічної зв'язки, так і наповнювача (табл. 1).

Таблиця 1

Технологічні властивості захисних покриттів

№ з/п	Склад вихідної композиції, мас. %				Робоча в'язкість при 293 К, с	Сухий залишок, мас. %	Покривна здатність, г/м ²	Мікротвердість, Н/м ² · 10 ⁻⁶
	зв'язка	наповнювач						
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂					
1	КО-08	40	60	–	20–24	75	250	258,8
2	КО-85	40	60	–	20–24	75	230	248,2
3	КО-08	30	35	35	20–24	80	250	274,3
4	КО-85	40	30	30	20–24	80	250	297,1
5	КО-978	30	70	–	18–22	82	240	231,3
6	КО-978	30	35	35	18–22	85	245	282,8

Введення як наповнювач діоксиду цирконію практично не впливає на в'язкість, сухий залишок і покривну здатність, проте на 8–16 % збільшує мікротвердість покриття після закінчення процесу ствердіння під час нагрівання до 473 К.

Методами фізико-хімічного аналізу (рентгенофазового, комплексного термічного, електронномікроскопічного, інфрачервоної спектроскопії) досліджено процеси взаємодії між компонентами покриття під час нагрівання. Відомо [4], що процес взаємодії між компонентами, наповнених оксидом алюмінію поліметилфеніл- і поліфенілсилоксанах, відбувається під час нагрівання вище від 1583 К.

Особливий інтерес становить вивчення впливу діоксиду цирконію під час нагрівання на процеси газоутворення у покриттях.

Експериментально встановлено, що нагрівання покриттів в інтервалі температур 293–1173 К супроводжується термоокисною деструкцією металних і фенольних радикалів зв'язки. В місцях розриву зв'язків силіцію із органічними радикалами проникають атоми кисню, які, з'єднуючись із силоксановим каркасом, утворюють просторово зшитий неорганічний полімер. Подальше нагрівання до 1573 К тільки посилює кристалізацію силоксанових груп у формі β-кристобаліту. Процес мулітоутворення у наповнених оксидами алюмінію і цирконію поліметилфеніл- і поліфенілсилоксанах починається під час нагрівання вище від 1573 К і найінтенсивніше відбувається у інтервалі температур 1653–1773 К (рис. 1).

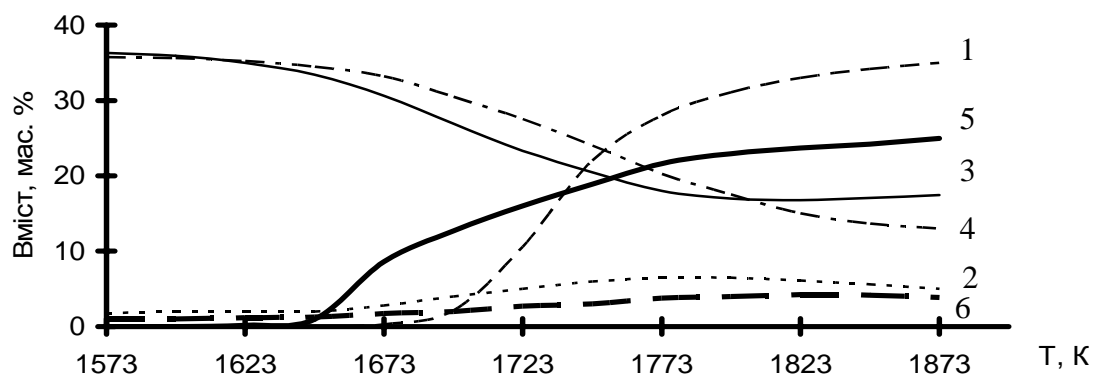


Рис. 1. Зміна фазового складу покриття на основі наповненого оксидом алюмінію діоксидом цирконію поліметилфенілсилоксану під час нагрівання:

- 1 – муліт; 2 – скловидна фаза; 3 – оксид алюмінію;
- 4 – діоксид цирконію; 5 – циркон; 6 – кристобаліт

Цирконоутворення відбувається під час нагрівання до 1650 К дещо інтенсивніше, про що свідчить круте підняття кривої 5. Підвищення температури нагрівання також інтенсифікує процес кристобалізації. Необхідно відзначити, що процес цирконоутворення перебігає інтенсивніше за мулітоутворення.

Враховуючи значення іонних радіусів та напруженості полів катіонів Si^{4+} , Al^{3+} і Zr^{4+} (табл. 2), енергетично вигідним є зв'язок Zr-O-Si , оскільки в цьому випадку відбувається частковий зсув спільних електронних пар від циркону до силіцію завдяки меншій напруженості поля Zr^{4+} . У такому випадку кристалічна система циркону буде стабільніша від муліту.

Таблиця 2

Іонні радіуси і напруженість поля

Іон	Іонний радіус, нм	Напруженість поля
Si^{4+}	0,039	1,56
Al^{3+}	0,057	0,97
Zr^{4+}	0,087	0,51

Зміну фазового складу покриття під час нагрівання вивчали методом рентгенофазового аналізу з використанням внутрішнього еталону (оксид магнію).

Під час нагрівання наповненого оксидом алюмінію поліметилфенілсилоксану вище за температуру 1573 К починається мулітоутворення, яке найінтенсивніше відбувається в інтервалі температур 1623–1700 К.

Подальше нагрівання, як свідчить хід кривої 1 (рис. 1, крива 1), суттєво не впливає на процеси взаємодії. Одночасно з мулітоутворенням зростає частка кристобаліту, максимум якого знаходиться при 1753 К. Подальше нагрівання призводить до зменшення частки кристобаліту і оксиду алюмінію за рахунок збільшення частки скловидної фази.

Аналогічні процеси зміни фазового складу перебігають і під час нагрівання наповненого оксидом алюмінію поліалюмосилоксану (рис. 2).

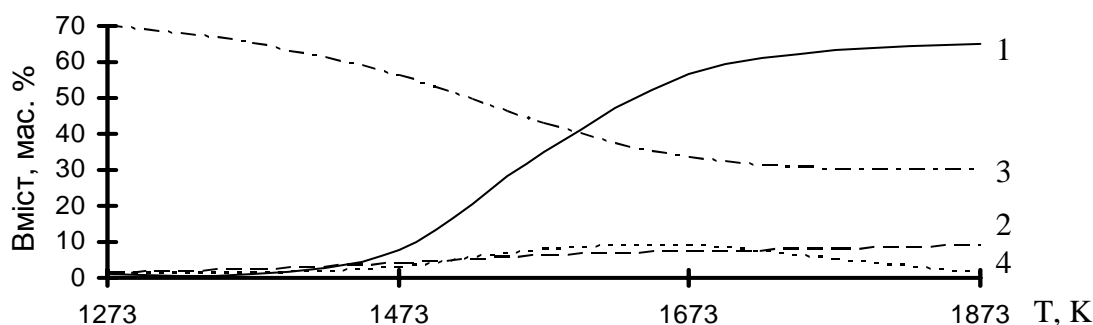


Рис. 2. Зміна фазового складу покриття на основі наповненого оксидом алюмінію поліалюмосилоксану під час нагрівання: 1 – муліт; 2 – кристобаліт; 3 – оксид алюмінію; 4 – скловидна фаза

Відмінність між ними полягає лише в тому, що процес мулітоутворення спочатку відбувається із продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану під час нагрівання вище 1273 К, а далі він продовжується за рахунок взаємодії наповнювача (оксиду алюмінію) з кремнеземом.

Слід відзначити, що частка кристобаліту зростає до температури нагрівання 1573 К, після чого його кількість зменшується до нуля за температури 1773 К за рахунок утворення скловидної фази. Фазовий склад покриття після нагрівання до 1873 К подано у табл. 3.

Процес мулітоутворення у наповнених оксидом алюмінію і діоксидом цирконію поліметилфенілсилоксані (рис. 1) починається під час нагрівання вище за температури 1573 К і найінтен-

сивніше відбувається в інтервалі температур 1653....1773 К. Цирконоутворення починається під час нагрівання до 1650 К, але його інтенсивність дещо вища від процесу мулітоутворення, про що свідчить круте піднімання кривої 5. З підвищенням температури інтенсифікується також процес кристобалітизації. Фазовий склад покриття після нагрівання до 1873 К наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Фазовий склад покриттів після нагрівання до 1873 К

№ з/п	Склад композиції для покриття	Фазовий склад, мас. %					
		Муліт	Циркон	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Кристобаліт	Скловидна фаза
1	КО-08 + Al ₂ O ₃	55	–	28	–	9	8
2	КО-978 + Al ₂ O ₃	63	–	31	–	–	6
3	К-2104 + Al ₂ O ₃	14	–	25	–	–	61
4	КО-08 + Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	26	33	17	12	8	4

Висновок. За результатами проведених досліджень встановлено, що фазовий склад захисних покриттів під час нагрівання залежить від виду силіційелементоорганічної зв'язки і суттєво впливає на структуру та загальну пористість.

Фазовий склад покриттів змінюється від наповненого полімерного до оксидного і далі до оксидносиликатного. Під час зміни фазового складу також змінюється відкрита пористість, характер зміни якої залежить від фізико-хімічних процесів, що відбуваються під час нагрівання. Так, процеси термоокисної деструкції зв'язки найсуттєвіше збільшують пористість, а процеси утворення нових фаз, навпаки, зменшують її.

Тому для покращання властивостей покриттів за рахунок зменшення пористості необхідно їх ізолювати у температурному інтервалі термоокисної деструкції зв'язки і прискорити процеси фазоутворення, що можливо досягти введенням у систему легкоплавких додатків та інтенсифікаторів спікання.

1. Харитонов Н.П. Физико-химические основы получения органосиликатных покрытий // Жаростойкие покрытия для конструкционных материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 10–16. 2. Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь А.Б. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів // Матеріали III Міжнар. конф. – Львів, 1996. – С. 182–184. 3. Гивлюд Н.Н., Свідерський В.А. Способы улучшения качества композиционных защитных покрытий // Междунар. науч.-техн. конф. “Новые технологии в химической промышленности”. – Минск, 2002. – С. 99–101. 4. Гивлюд М.М., Пона М.Г., Вахула О.М. Хімічна стійкість захисних композиційних покриттів до дії агресивних середовищ // Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. – 2003. – № 488. – С. 352–356.