**Ємченко Ірина Володимирівна. Наукові засади формування захисних покриттів поліфункціональної дії на основі системи Al2O3-ZrO2-SiO2 : Дис... д-ра наук: 05.17.11 – 2008**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Ємченко І.В.**Наукові засадиформування захисних покриттів поліфункціональної дії на основі системи Al2O3-ZrO2-SiO2.- Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.-Національний університет «Львівська політехніка», Львів, 2008.  У дисертаційній роботі наведені результати досліджень, спрямовані на розроблення теоретичних основ і технології одержання захисних покриттів поліфункціональної дії шляхом модифікування оксидних компонентів силіційелементоорганічними сполуками та додатками різної хімічної природи.  В основу вибору вихідних інгредієнтів покладено термодинамічний підхід із наступною максимальною реалізацією їх реакційної здатності у процесі синтезу термо-жаростійких фаз. Визначено оптимальні склади вихідних композицій для захисних покриттів, механізм формування та температурні області їх використання. Дана кількісна та якісна оцінка експлуатаційних властивостей розроблених складів покриттів.  Проведено апробацію у промислових умовах та наведено її результати. | |
| |  | | --- | | 1. Вирішена науково-технічна проблема із розроблення теоретичних основ і технології одержання нових ефективних захисних покриттів, що дозволяє системно вирішити питання захисту конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високотемпературної газової корозії і дії агресивних розплавів.  2. Існуючим на даний час емалевим, склокристалічним, оксидним, плазмонапиленим та іншим видам високотемпературних захисних покриттів притаманні істотні недоліки технологічного і економічного характеру, які є причиною низької довговічності та високої собівартості. Тому покращення властивостей та техніко-економічних показників їх виробництва без суттєвих змін технологічних процесів практично не можливе.  3. Розроблені наукові положення на основі термодинамічних розрахунків є основою нового підходу до створення вихідних складів для високотемпературних захисних покриттів відповідного фазового складу для одержанням необхідних експлуатаційних властивостей.  4. На нанорівні методом тонких плівок встановлено, що формування високотемпературних кристалічних фаз у тонких плівках відбувається при нагріванні до температури 1573 К за рахунок кристалізації у системі жаростійких армуючих фаз муліту, а за 1623 К – циркону. Наявність b-кристобаліту при нагріванні матеріалу до температури 1473 К значно збільшує частку тріщин і розривів. Введенням модифікуючих додатків (Na2O, FeO, B2O3, MgO, TiO2) у кількості 1-3 мас. % до складу захисних покриттів досягається зниження на 120-160 град. температури мулітизації і на 80-110 град. – цирконізації системи, що створює умови для регулювання структури матеріалу за рахунок зміни розмірів новоутворених кристалів, які є основою для розроблення складів захисних покриттів з використанням оксидних наповнювачів і силіційелементоорганічних зв’язок з високою температуро- і жаростійкістю.  5. Одержати седиментаційностійкі вихідні композиції можна шляхом сумісного диспергування компонентів у кульових млинах протягом 100-150 год., за рахунок привання полімеру вмістом до 5,9 мас. %. При нагріванні покриттів на основі поліметилфенілсилоксану наповнювач через низку модифікаційних переходів взаємодіє із силіційкисневим каркасом мінерального залишку зв’язки із утворенням муліту і циркону за температури вище від 1563 і 1650 К відповідно.  6. У покриттях на основі карборансилоксану процес мулітизації проходить при нагріванні до температури вище від 1093 К за рахунок силіційкисневого залишку, утвореного з боросилікатного розплаву і наповнювача (Al2O3). Заміна карборансилоксану на поліалюмосилоксан зміщує температуру початку утворення мулітової фази до 1273 К, яка є продуктом термодеструкції зв’язки. При подальшому нагріванні процес мулітоутворення відбувається за рахунок взаємодії наповнювача із силіційкисневим каркасом, що веде до ущільнення і покращення міцнісних характеристик захисних покриттів. Введення каоліну збільшує вміст мулітової фази за рахунок його синтезу із метакаолініту при нагріванні до температури вище від 1273 К.  7. Підібрані спеціальні легкоплавкі додатки і розроблені склади композицій на основі силікатних скел (5-10 мас. %) і оксидних додатків (1-3 мас. %), які при нагріванні на 80-140 град. знижують температуру утворення муліту і циркону і зменшують вміст b-кристобаліту. Нагрівання до температури вище від 1673 К і 1773 К знижує частку муліту і циркону за рахунок його розчинення у склофазі. Введення модифікуючих додатків TiO2і MgO зменшує розміри новоутворених кристалів муліту у 2-3 і 4-6 раз відповідно та у 3-6 раз пористість покриттів. Заміна частини оксидного наповнювача на каолін покращує на 15-20 % седиментаційну стійкість, приводить до утворення муліту вже при нагріванні до температури 1273 К і зменшує відкриту пористість покриттів на 25-30 % у температурному інтервалі термоокисної деструкції зв’язки (773-1173 К).  8. Адгезійна міцність захисних покриттів на основі наповнених силіційелементоорганічних зв’язок в інтервалі температур 573…1673 К має екстремальний характер з максимумом за 573…673 К і мінімумом за температури 1273…1473 К (5,3…12,1 МПа і 1,8…3,0 МПа) залежно від хімічного складу підкладки і типу зв’язки і зумовлена утворенням пор в процесі термоокисної деструкції полімеру. Введення легкоплавких додатків у 1,8…4 рази збільшує адгезійну міцність при високих температурах за рахунок інтенсивного зменшення пористості і збільшення площі контакту та взаємодифузії катіонів із покриття в підкладку на глибину до 75…150 мкм з утворенням міцного проміжного шару. Це дає можливість ефективного використання покриттів для захисту матеріалів.  9. Суцільність покриттів із збільшенням температури нагрівання зменшується внаслідок термоокисної деструкції зв’язки з мінімальним значенням в інтервалі температур 1123…1573 К (83…86 %). Введення до складу покриттів 2 мас. % ТіО2 та 10 мас. % легкоплавких додатків приводить до збільшення суцільності покриттів відповідно на 3…4 % і на 12…15 % при нагріванні до температури вище від 1413 К і 1123 К. Одержані результати дали змогу обґрунтувати технологію одержання покриттів із покращеними експлуатаційними показниками, придатними для використання в агресивних середовищах.  10. Встановлено, що електроізоляційні властивості покриттів при нагріванні залежать від виду силіційелементоорганічної зв’язки. Покриття на основі наповнених цирконію (IV) і алюмінію оксидами поліметилфенілсилоксанів і поліалюмосилоксанів зберігають їх при нагріванні до температури 1673 К, а карборансилоксану - до 673 К. Легкоплавкий додаток погіршує електроізоляційні властивості, тому вводити його до складу покриттів, які експлуатуються вище від вказаної температури, не рекомендується.  11. Термостійкість захисних покриттів залежить від близькості значень ТКЛР покриття і підкладки, і знаходиться в межах 2…7 циклів для всіх матеріалів, за виключенням сплаву АМг-6 (12…30). Введення легкоплавких додатків до складу покриттів на 20…30 % збільшує термостійкість внаслідок утворення проміжного шару, який компенсує внутрішні напруження при термоударах. Розроблені покриття збільшують механічну міцність матеріалів при нагріванні за рахунок ізоляції їх поверхні від високотемпературної корозії, внаслідок чого довговічність сплаву АМг-6 зростає у 16…18 разів (Т - 873 К), сталі 09Г2С – у 3…8 разів (Т - 1273 К), сплаву ОТ-4 у 8…10 разів (Т – 1273 К) і сплаву ХН78Т – у 4,5…5,5 разів (Т – 1473 К). Введення легкоплавких додатків збільшує довговічність сталі 09Г2С і сплавів ОТ-4, ХН78Т у 1,4…1,8 рази, та дає змогу прогнозувати надійність і довговічність розроблених складів захисних покриттів.  12. Хімічна стійкість покриттів визначається видом силіційелементоорганічної зв’язки і типом наповнювача. Покриття є хімічностійкими до дії розплавів скла і металів, причому глибина проникнення розплаву скла у вогнетриви при застосуванні покриттів зменшується у 10…12 разів. Введення легкоплавких додатків зменшує хімічну стійкість покриттів у 5…10 разів.  13. Розроблені і запропоновані склади покриттів із високим значенням температуро-, термо- і жаростійкості (відповідно 1873 К, 10-14 циклів, 1,2…1,4 мм/рік), які можна використовувати для захисту конструкційних матеріалів від високотемпературної і інших видів корозії.  14. Результати роботи впроваджені згідно розробленого проекту технічних умов на ВКФ ВАТ «Декор» та ДП «Мукачівська кераміка» ЗАТ «Львівський керамічний завод» для захисту металічних поверхонь агрегатів, які працюють в умовах нагрівання до температури вище від 1373 К. За період 2006-2007 р.р. економічний ефект від впровадження розроблених композицій для захисних покриттів становить 948 тис. 475 грн. | |