

## ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТИТАНОСИЛІКАТНОГО СКЛОПОКРИТТЯ

© Кузнецова М.Я., 2008

**Визначено корозійну стійкість титаносилікатного склопокриття. Встановлено вплив природи та концентрації наповнювачів на зміну корозійної стійкості покриття.**

**As a result of researches the corrosive stability of titanosilicate glass coating is determined. The influence of nature and concentration of fillers on corrosive stability changing of glass coat is elucidate.**

**Постановка проблеми.** Розвиток сучасної техніки зумовлює створення необхідних покриттів на метали та сплави для роботи в агресивних середовищах. Як такі покриття можуть використовуватись склокерамічні композиційні матеріали, властивості яких покращуються завдяки їхній гетерогенності. Синтезувати такі жаростійкі і корозійностійкі функціональні склокерамічні покриття за порівняно невисоких температур і зменшення енергетичних затрат уможливорює золь-гель метод.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Авторами [1] на основі фосфатного скла, синтезованого золь-гель методом, одержано склокерамічні жаростійкі покриття. Як наповнювачі були використані природні мінерали (слюда, азбест і баделеїт) у вигляді високодисперсного порошку. Для захисту вуглецевих матеріалів при використанні золь-гель технології в роботі [2] одержано наноструктурні склокерамічні покриття. Такі покриття мають складну гетерогенну структуру – в скломатриці розподілені мікро-, ультра- і нанодисперсні частинки оксидів ( $ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $TiO_2$  і ін.), а утворена скломатриця являє собою складнолеговане висококремнеземне скло.

**Мета роботи** – дослідити вплив наповнювачів (порошків  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) на корозійну стійкість склокерамічного титаносилікатного покриття, одержаного на основі золь-гель технології.

Склокерамічне покриття формувалось на основі матричної і дисперсної фаз. Роль першої виконував склоутворювальний розчин системи  $Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ . Дисперсною фазою були дрібнодисперсні порошки  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ .

Для розробки складу скла системи  $Na_2O - TiO_2 - SiO_2$  використано метод [3], згідно з яким за основу були взяті евтектичні склади системи  $SiO_2 - TiO_2$  і  $SiO_2 - Na_2O$ . Для покращання умов формування покриття до складу скла додатково вводився  $B_2O_3$  [4]. Для одержання скляних покриттів на основі вибраної системи  $Na_2O - B_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$  готувались склоутворювальні розчини. Прекурсором в таких розчинах був гідролізований в кислому середовищі ТЕОС, як допанти вводились розчини  $H_3BO_3$ ,  $NaNO_3$ , гідролізованого тетрабутоксититану.

Приготовані розчини наносились на розігріту до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  металеву пластину методом пульверизації з подальшою витримкою в градієнтній печі ( $T_{\text{max}} = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) протягом 8 хв. За таких умов спостерігається повне отоплення сировинної суміші і утворення скляного покриття. Аналізуючи отримані покриття, вибрано оптимальний склад скла (№3-2А-3) в мас. %:  $SiO_2$ -56,3;  $TiO_2$ -3,0;  $B_2O_3$ -12,2;  $Na_2O$ -28,5, який дає змогу одержати якісне бездефектне скляне покриття з мінімальною температурою формування, яка становить  $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Однак, як показали результати досліджень, адгезія одержаного покриття до підкладу є низькою. З метою підвищення адгезії розроблено склад покриття для ґрунтового шару (№2Q) на основі системи  $Na_2O - MoO_3 - SiO_2 - P_2O_5$ .

Корозійна стійкість двошарового скляного покриття визначалась методом кип'ятіння в 4 %-й оцтовій кислоті протягом 1 год. Втрата маси досліджуваного покриття після кип'ятіння становить 4,459 мг/см<sup>2</sup>, що належить до класу з характерною низькою хімічною стійкістю.

Враховуючи цей факт, для підвищення корозійної стійкості у склоутворювальній розчин складу Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> вводились дрібнодисперсні порошки TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, діаметр частинок яких знаходиться в межах 4,5–5 мкм. Вміст зазначених оксидів становив 10, 20, 30 мас.%. Гомогенізація дисперсій здійснювалась механічним методом (перемішуванням на магнітній мішалці). Одержані дисперсії протягом 10 хв після приготування (більший час витримки призводить до осідання наповнювача в розчині) наносились на розігріту до 600 °С металеву пластину з шаром силікофосфатного покриття. Склокерамічне титаносилікатне покриття формується за температури 780 °С.

Визначення корозійної стійкості одержаних склокерамічних покриттів проводилось згідно з наведеною вище методикою. Отримані результати подано у таблиці.

**Корозійна стійкість склокерамічного покриття  
(втрата маси під час кип'ятіння в 4 %-й оцтовій кислоті, мг/(см<sup>2</sup>·год))**

К-ть наповнювача, мас.%	№ складу			
	2Q+3-2A-3	2Q+3-2A-3 + TiO <sub>2</sub>	2Q+3-2A-3 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2Q+3-2A-3 + ZrO <sub>2</sub>
без наповнювача	4,459	-	-	-
10	-	1,115	1,592	1,433
20	-	1,065	0,796	1,274
30	-	0,955	0,637	0,955

Згідно з одержаними результатами можна стверджувати, що введення наповнювача значно підвищує корозійну стійкість скляного покриття. Вже при введенні 10 мас.% наповнювача значення хімічної стійкості зростає приблизно у 3 рази. За подальшого збільшення кількості наповнювача в складі покриття (до 30 мас.%) підвищення хімічної стійкості дещо сповільнюється.

Варто зазначити, що вплив кожного з наповнювачів на корозійну стійкість покриття є різним. За збільшення кількості порошоків TiO<sub>2</sub> і ZrO<sub>2</sub> в складі покриття від 10 до 30 мас.% не спостерігається істотної зміни значення хімічної стійкості. За вмісту 30 мас.% зазначених оксидів корозійна стійкість є однаковою. Зміна кількості порошку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 10 до 30 мас.% приводить до збільшення хімічної стійкості покриття майже у 3 рази. Можна припустити, що Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за взаємодії з розтопом скла частково розчиняється і утворює нові сполуки – нефелін (Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) і альбіт (Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) [5], що сприяє значному підвищенню корозійної стійкості.

**Висновок.** Результати роботи вказують на доцільність введення наповнювачів для підвищення корозійної стійкості титаносилікатного склопокриття, одержаного золь-гель-методом. Із збільшенням кількості введеного наповнювача значення хімічної стійкості покриття зростає. Найвищу корозійну стійкість має покриття із вмістом 30 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Беседникова И.Н., Ефимова Л.Н., Шилова О.А., Хашковский С.В. Температурустойчивые функциональные покрытия // Труды XIX Всероссийского совещания по температурустойчивым функциональным покрытиям. – Т.1. – СПб., 2003 – С. 47–51. 2. Жабрєв В.А., Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Плотникова А.С. Тезисы докладов конференции “Нанотехнологии – производству-2005”. – Фрязино, 2005. – С. 54–55. 3. Журавлев Г.И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий. – Л.: Химия, 1975. – 200 с. 4. Вахула Я.І., Мацигін М.Я. Склоутворення в системах Na<sub>2</sub>O – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> і Na<sub>2</sub>O – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> на основі колоїдних розчинів // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2006. – №553. – С. 245–248. 5. Антонова Е.А., Сазонова М.В., Ситникова А.Я. Температурустойчивые функциональные покрытия // Труды XVII совещания по температурустойчивым функциональным покрытиям. – Ч. 1. – СПб., 1997 – С. 39–49.