

Kazymyrenko Y.O.

Associate Professor Department of
Materials Science and Technology of
Metals Dept Admiral Makarov
National University of Shipbuilding

Lebedeva N.Y.

Associate Professor Department of
Materials Science and Technology of
Metals Dept Admiral Makarov
National University of Shipbuilding

Казимиренко Юлія Олексіївна

кандидат технічних наук, доцент
кафедри матеріалознавства і технології металів
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

Лебедєва Наталія Юріївна

кандидат технічних наук, доцент
кафедри матеріалознавства і технології металів
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

THE INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE TECHNOLOGIES ON THE STRUCTURE OF HOLLOW MICROSPHERES ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕХНОЛОГІЙ НА СТРУКТУРУ ПОРОЖНІХ МІКРОСФЕР

Summary: The article reveals the theoretical preconditions for sintering technologies and electric-arc spraying, in which hollow glass and ceramic microspheres are used. The processes of sintering of glass microspheres, which contain sodium silicate and sodium-boron silicate, with bronze powder, babbitt, and aluminum have been investigated. The regularities of the formation of electric-arc coatings on the basis of Sv-08G2S and 65G, which are based on the results of investigations of structural heterogeneity of glass and ceramic microspheres, have been established.

Keywords: glass microspheres, ceramic microspheres, structure, sintering, electric-arc spraying

Анотація. Стаття розкриває теоретичні передумови для технологій спікання і електродугового напилення, у яких застосовано порожні скляні і керамічні мікросфери. Досліджено процеси спікання скляних мікросфер натрійсилікатного і натрійборсилікатного складу з порошками бронзи, бабіту, алюмінію. Встановлено закономірності формування електродугових покриттів на основі Св-08Г2С і 65Г, які ґрунтуються на результатах досліджень структурної неоднорідності скляних і керамічних мікросфер.

Ключові слова: скляні мікросфери, керамічні мікросфери, структура, спікання, електродугове напилення.

Постановка проблеми.

Порожні мікросфери вважаються важливою сировиною для створення функціональних композиційних матеріалів з особливими властивостями, введення яких дає змогу знизити щільність, коефіцієнт теплопровідності [1], підвищити радіопрозорість [2] та здатність працювати в умовах вібрацій та динамічних навантажень [3]. Відомі виробники цієї продукції, зокрема зарубіжні фірми «Dupont» і «Ceno Technologies» (США), «Fuyi», «Toshiba», «Carasu K.K.» і «Hata Hisao K.K.» (Японія), «Mineralien-Werke» і «Ilmenau» (Німеччина) та інші випускають великий асортимент скляних, керамічних, силікатних, фенольних мікросфер, вартість і властивості яких безпосередньо залежать від вихідної сировини. Зростаючий попит на порожні скляні мікросфери (ПСМ) пов'язано з розвитком суднобудівних технологій, важливим напрямком яких є розробка теплоізоляційних матеріалів плавучості [4]. Більш дешеві за них алюмосилікатні мік-

росфери (АСПМ) застосовуються у енергозберігаючому будівництві як легковажний теплоізоляційний наповнювач [1].

Аналіз останніх публікацій досліджень.

Більшість технологій формування полімерних композицій та бетонних сумішей на основі мікросфер є низькотемпературними: це нанесення лакофарбових покриттів фарбопультотом, пневматичне розпилення [3,4], вільна заливка [5], лиття під тиском [6], що виключає структурні зміни у неметалевих компонентах, а на якість матеріалів впливає саме стан поверхні скляних і керамічних частинок, що обумовлює адгезійні процеси. Існуючий досвід високотемпературних методів формування матеріалів на основі мікросфер обмежений і включає в себе тільки технології спікання та електродугове напилення покриттів, за допомогою яких одержано метал-скляні та метал-керамічні композиції [7–10]. Їх структура і властивості безпосередньо залежать від структурно-фазових перетворень і розм'якшення скляних частинок, проте це не висвітлюється у роботах авторів.

Виділення не вирішених раніш частин загальної проблеми.

Виходячи з аналізу сучасних підходів до вирішення проблеми створення нових матеріалів і покриттів з використанням як наповнювачів порожніх скляних і керамічних мікросфер, слід відмітити відсутність досліджень щодо впливу їх складу на процеси структуроутворення спечених матеріалів і напилення покриттів та формування міцного зв'язку напиленого покриття з підкладкою, що забезпечує надійне функціонування розроблених композицій. У наукових роботах також недостатньо надається уваги структурному стану та процесам розм'якшення неметалевих наповнювачів – керамічних і скляних мікросфер, які під час термічних навантажень можуть зазнавати структурних змін та впливати на фізико-хімічні процеси утворення міцних зчеплень різнорідних компонентів, зокрема метал–скло, метал–кераміка.

З огляду на вище викладене важливим є з'ясування механізму впливу спікання і газотермічних методів напилення на структурний стан і розм'якшення неметалічних наповнювачів, що дає змогу регулювати фазовий склад композицій та впливати на їх властивості.

Метою дослідження є порівняльний аналіз структурних змін та процесів розм'якшення, які відбуваються у порожніх скляних і керамічних мікросферах під час спікання та газотермічного напилення.

Для досягання поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

- 1) дослідити та проаналізувати структуру порожніх скляних і керамічних мікросфер у відповідності з діаграмами стану силікатних систем;
- 2) на підставі одержаних теоретичних і експериментальних даних визначити закономірності спікання порожніх скляних мікросфер з порошками металів;
- 3) проаналізувати фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час електродугового напилення з додаванням до складу покриттів порожніх скляних та керамічних мікросфер.

Виклад основного матеріалу.

Теоретичні передумови активізації процесів у зоні з'єднання метал–скло, метал–кераміка. На даний час не існує єдиного уявлення про фізико-хімічні процеси у з'єднанні металів зі склом та керамікою. Сучасні розробки нових композицій ґрунтуються на оксидній, дендритній та адсорбційній теорії формування міцного зв'язку на поверхні поділу. Крім фізико-хімічних процесів, які відбуваються під дією високих температур, на формування структури і властивостей суттєво впливає різниця у термічних коефіцієнтах лінійного термічного розши-

рення, що призводить до утворення термічних напружень. Теоретичні передумови поєднання у одній композиції металевих і скляних компонентів ґрунтуються на гіпотезі про мікронеоднорідну будову окисних стекел як простих, так і складних систем, висунуту Р.Л. Мюллером у роботі [11] та науковому досвіді з'єднання скла та кераміки з металами через дифузійне зварювання [12].

Методи досліджень. Морфологію мікросфер досліджено за допомогою методів оптичної та електронної мікроскопії [13]; середній розмір у виборці визначено за статистичною обробкою цифрових мікрофотографій, зроблених на оптичному мікроскопі ММР-2Р, укомплектованому цифровою камерою *Delta Optical HDCT-20C* і програмним забезпеченням для обробки зображень *Scope Image 9.0* з використанням методів комп'ютерної металографії. Електронно-мікроскопічні знімки виконані за допомогою растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЭММА 102-02 з роздільною здатністю 5 нм; для створення електричного контакту навішення мікросфер у вигляді однорідної суспензії у етиловому спирті нанесено на алюмінієву фольгу. Фазовий склад мікросфер визначено методом рентгенівської дифракції [14], ідентифікація кристалічних фаз проведена порівнянням міжплощинних відстаней та інтенсивностей максимумів на дифрактограмах зразка з даними картотеки ASTM (Published by the American Society for testing materials). Склад мікросфер досліджено на установці УРС-50И, для чого вони зазнавали попереднього термооброблення у графітовому тиглі печі з окисною атмосферою СНОЛ-1,6.2.08/9-М1. Алюмосилікатні мікросфери досліджено методами оптичної мікроскопії на мікроскопі БИОЛАМ-И, мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА) з використанням растрового електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЭММА 102-02 та рентгеноструктурного аналізу (РСА) за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3 у випромінюванні $Mo_{K\alpha}$ = 0,170696.

Результати досліджень порожніх скляних мікросфер. На основі аналізу сировинної бази, яку в Україні застосовано для одержання матеріалів плавучості для підводної техніки, для досліджень в роботі обрано три види порожніх скляних мікросфер, які одержано за однаковиими фізико-хімічними принципами [15]. Технологія одержання включає в себе приготування шихти і варіння скла при температурі 1300 °С, грануляцію розплаву у воду, здрибнення та просівання гранулята крізь сито з наступною подачею до полум'я газоповітряного пальника з температурою 1150 °С. Дослідні мікросфери відрізняються хімічним складом скляної шихти (табл. 1) та наявністю силанового апрету (γ -амінотриетоксисилану $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$) на поверхні.

Хімічний склад порожніх мікросфер	
Порожні мікросфери	Хімічний склад, мас. %
Зразок 1	
Порожні скляні мікросфери, МСО-А9 (ТУ 6-48-108-94)	$\text{SiO}_2 - 77,0; \text{Na}_2\text{O}_3 - 23,0$
Зразок 2	
Порожні скляні мікросфери МС-ВП-А9 (ТУ 6-48-108-94)	$\text{SiO}_2 - 69,0; \text{Na}_2\text{O}_3 - 13,5; \text{CaO} - 6,0; \text{B}_2\text{O}_3 - 7,5; \text{ZnO} - 2,0; \text{F} - 2,0$
Алюмосилікатні порожні мікросфери МПк 200-400 (ТУ 5717-001-11842486-2006)	$\text{SiO}_2 - 74,9\%; \text{Al}_2\text{O}_3 - 13,9\%; \text{K}_2\text{O} - 2,8\%; \text{Na}_2\text{O} - 1,9\%; \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,9\%; \text{CaO} - 1,2\%; \text{FeO} - 0,6\%; \text{TiO}_2 - 0,2\%$

Порожні скляні мікросфери являють собою складні натрійсилікатні системи, хімічний склад і одержання яких регламентовано однаковими технічними умовами (ТУ 6-48-108-94). Температурний діапазон їх розм'якшення вже було досліджено методом диференціального термічного аналізу (ДТА) в роботі [7], проте попередні рентгеноструктурні дослідження показали лише загальну рентгеноаморфність, що недостатньо для розроблення високотемпературних технологій нових композицій метал-скло. Крім того, залишається невиявленою вплив силанового апрету на термодформаційні процеси скляних мікросфер.

За базову модельну систему прийнято діаграму стану $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [16], саме до якої й відносяться мікросфери натрійсилікатного складу (зразок № 1). Згідно з результатами РСА зразки № 1 містять три поліморфні модифікації кремнезему: α -кварц, α -тридиміт, α -кристобаліт. Тобто слід зазначити, що дослідні мікросфери у вихідному стані і після відпалювання при температурах 525 і 700 °C не є повністю аморфними (кількість аморфної фази складає близько 80 %), а крім поліморфних модифікацій SiO_2 містять ще кристалічні фази системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$: це $\alpha\text{-Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2$, а також лінії, що належать оксиду Na_2O , наявність якого можна зв'язати з нестабільністю ортосиліката Na_2SiO_4 при підвищених температурах та його розпаду на $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ і Na_2O . Наявність аморфної складової SiO_2 у кремнеземистих породах створює передумови для протікання процесів силікато- і склоутворення при температурах, які наближаються до рівноважних [17].

Хімічний склад зразку № 2 є більш складним, тому його структурні особливості проаналізовано за допомогою діаграм потрійних систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [16]. Фазовий аналіз показав, що крім фаз, які належать зразку № 1 (поліморфні модифікації SiO_2 , сполуки системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ і оксид Na_2O) у мікросферах цього складу відбувається утворення нових фаз. До двокомпонентних систем відносяться борати $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $3\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ і воластоніт $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, більш складними є трьохкомпонентні фази $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ і $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$. Утворення кристалічних фаз $\alpha\text{-Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, α -тридиміта і $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ відповідає рівноважному стану діаграми $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Наявність сполуки $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$ підтверджує той факт, що всередині дослідних ПСМ знаходиться SO_3 , введений через

сірчано-кислий натрій. Дослідження відпалених при температурі 650 °C зразків вказують на зникнення ліній боратів натрію та зменшення інтенсивності інших кристалічних фаз, що свідчить про їх перехід у склоподібний стан. У процесі досліджень висунуто припущення, що зовнішня поверхня мікросфер збагачена оксидами лужних металів, а внутрішня – фазами кремнезему.

Нанесення апретів на поверхню ПСМ (0,3 %) згладжує дефекти, зменшує шорсткість, підвищує гідролітичну стійкість і гідростатичну міцність, товщина плівки складає 10...30 нм [18], і тому дослідження її впливу на термодформаційну поведінку ПСМ за допомогою аналітичних методів є неможливим. В роботі аналіз впливу апрету, нанесеного на мікросфери натрійборсилікатного складу (зразок № 2) здійснено шляхом досліджень термодформаційних процесів, виконаних за допомогою (авторського зразку) установки [19], яка складається з шахтної печі з номінальною температурою 900 °C та окисною атмосферою і відрізняється від існуючих аналогів механічним пресуючим пристроєм з індикатором переміщення пуансону прес-форми для досліджень температурних деформацій. Для цього навішення мікросфер масою 2,0 г засипалося у графітову прес-форму 13 (рис. 1) діаметром 22 мм і висотою 47 мм, разом з якою піддавалося нагріванню до 800 °C; для найбільш точного контролю температури всередину навішення ПСМ вставлена термопара градування ХА (ДСТУ 2837-94, ГОСТ 3044-94), яку виведено крізь отвір у технологічній кришці 4. Прикладання через пуансон мінімального зусилля 0,1 МПа дає змогу контролювати усадку як один з наочних показників початку температурної деформації скляної сферичної оболонки. Дослідження показали, що усадочні процеси при нагріванні апретованих мікросфер починаються при температурі 490...500 °C, а неапретованих – на 50 °C вище (550 °C). Це пояснюється відносно низькими температурними характеристиками γ -амінотриетоксисилану: його температура плавлення складає 70 °C; температура розпаду – 217 °C, температура кипіння – 194 °C [20]. Силани апретів, що нанесені на поверхню скла або SiO_2 , з'єднуються з силанольними групами поверхні силаноксановими зв'язками, які є стійкими до дії повітря або водяної пари, слабо піддаються гідролізації у киплячій воді, тому застосування апретованих мікросфер у технологіях виготовлення захисних матеріалів є більш переважним.

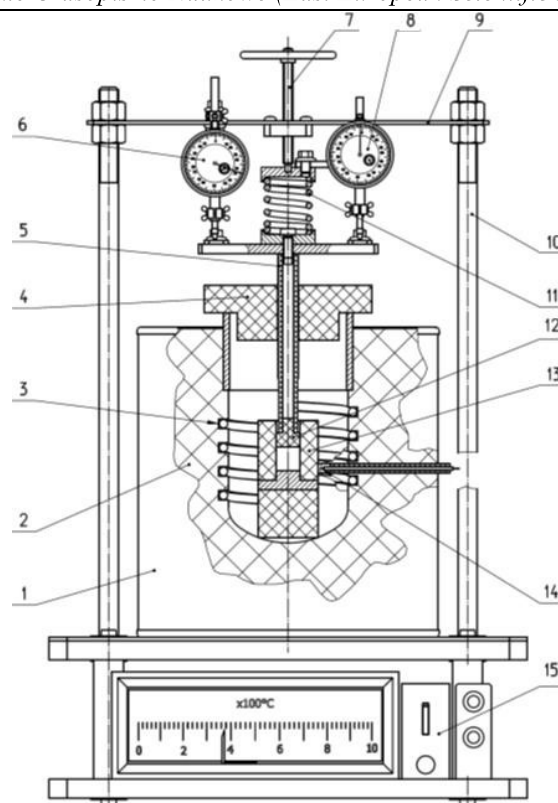


Рис. 1. Деталізована схема установки: 1 – корпус печі; 2 – теплова ізоляція; – ніхромова електрична спіраль; 4 – кришка печі; 5 – шток; 6 – індикатор переміщення пуансона; 7 – навантажувальний гвинт; 8 – індикатор стиснення пружини; 9 – траверза; 10 – силова штанга; 11 – пружина; 12 – пуансон прес-форми; 13 – прес-форма; 14 – перетворювач термоелектричний; 15 – блок управління

Результати досліджень алюмосилікатних порожніх мікросфер. АСПМ за хімічним складом (табл. 1) являють собою більш тугоплавкі системи з температурою плавлення не нижче 1400 °С, вихідною сировиною для їх виготовлення є легкі фракції золи теплоелектростанцій, де процес спалювання вугілля відбувається в діапазоні температур 1500...1800 °С [21]. Результати РСА показали їх загальну рентгеноаморфність з наявністю кристалічних модифікацій (близько 40 %) γ - Al_2O_3 , α -кristобаліту, α і β -кварцу, що відповідає діаграмам стану $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ і $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [16], мікрорентгеноспектральний аналіз підтвердив наявність у хімічному складі мікросфер спектрів Si, Al, Na, Fe. Статистична обробка цифрових мікрознімків показала розбіг за розмірами у межах: 200...300 мкм – 80 % і 300...400 мкм – 20 %, а також схильність мікросфер до утворення конгломератів, що необхідно враховувати при розробці технологічних заходів щодо їх напilenня.

Дослідження процесів спікання ПСМ з порошками металів. Гіпотезу про мікрогетерогенну будову порожніх скляних мікросфер підтверджено результатами теоретичних і експериментальних досліджень їх спікання з порошками металів. Виходячи з вимог корозійної стійкості, зносостійкості, радіаційної стійкості для досліджень обрано порошки бронзи марки Пр-Бр-АМц9-2 (ГОСТ 28377-89), бабіту марки Пр-Б-83 (ТУ 14-22-91-95), алюмінію марки ПА-4 (ГОСТ 6058-73) і пудри алюмінію

марки АПС-1А (ГОСТ 5494-95). Для вибору температури спікання проаналізовано діаграми стану кольорових сплавів Cu-Al-Mn, Sn-Sb, Al-Si [22] та ДТА-криві нагрівання [8], які містять інформацію про температурні інтервали розм'якшення мікросфер: 515...865 °С для зразків № 1 і 485...745 ° – для зразків за № 2. Знизити температурні діапазони спікання порошкових сумішей можливо шляхом прикладання тиску до розігрітої до певної температури маси (гаряче пресування), що робить процес спікання більш інтенсивним. Для виключення систематичних помилок формувальна суміш містить 50 % об'ємн. ПСМ і 50 % об'ємн. металевого порошку, яка засипається у прес-форму 13 і закривається пуансоном 12 (рис. 1). За допомогою блока управління, винесеного за межі установки, задається температура проміжного прогрівання – 375 °С, до якої робочий простір печі розігрівається зі швидкістю 20 °С/хв. Після витримки формувальної суміші при цієї температурі для повного прогрівання протягом певного часу (у даному випадку 30 хв) за допомогою навантажувального гвинта 7 задається тиск пресування 0,7 МПа. Задане зусилля передається через пристрій з силовою пружиною 11 на шток 5 і пуансон прес-форми 12, а потім температур підіймається до температури ізотермічної витримки. За показаннями індикатора 6 переміщення пуансону кожену хвилину фіксується величина деформації, за результатами побудовано кінетичні криві усадки (рис. 2).

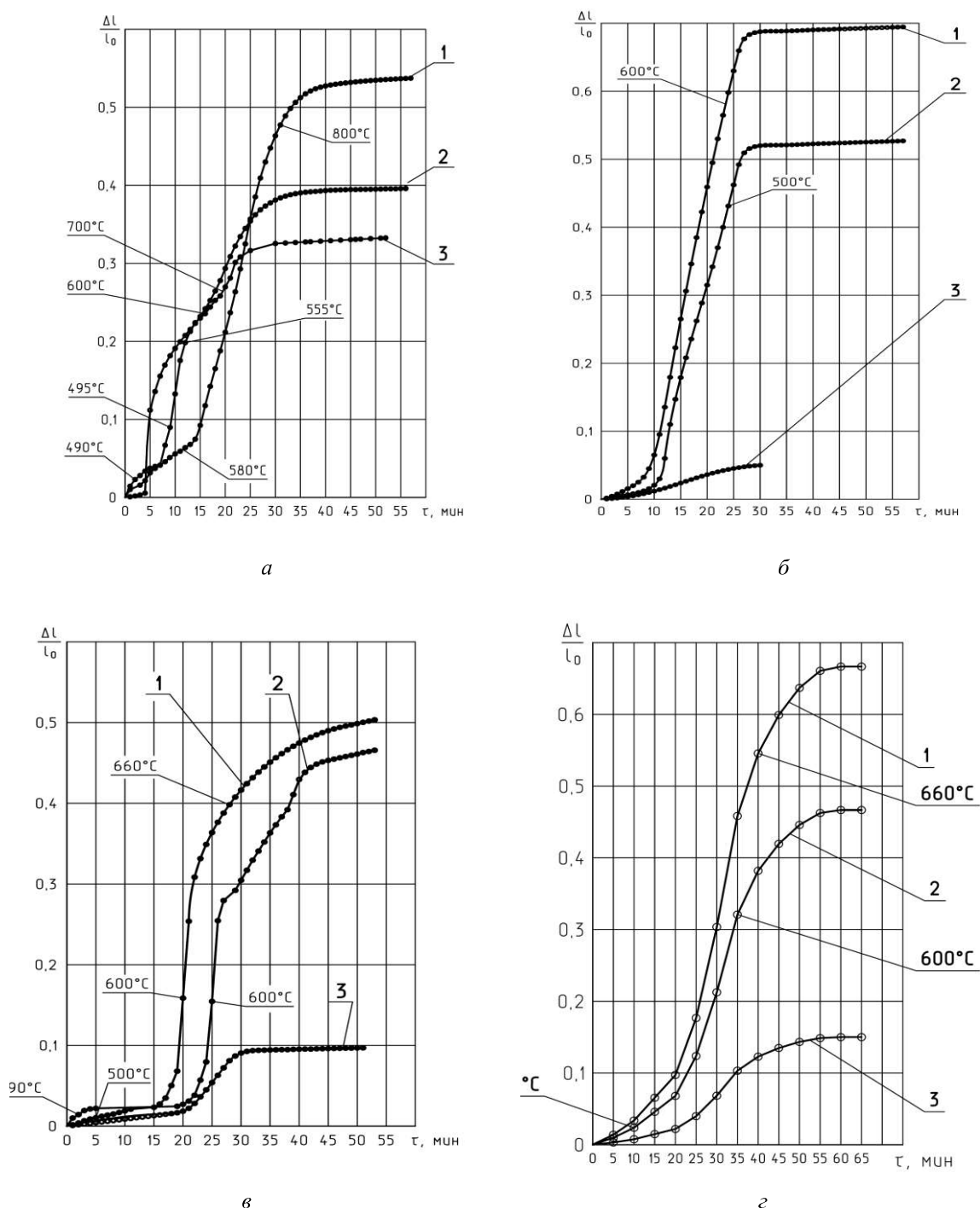


Рис. 2. Кінетичні криві усадки процесів спікання ПСМ з порошками: а – бронзи; б – бабіту; в – алюмінію; г – алюмінієвої пудри: 1 – апретовані мікросфери натрійборсилікатного складу; 2 – неапретовані мікросфери натрійборсилікатного складу; 3 – мікросфери натрійсилікатного складу

Формувальна суміші ПСМ з порошками бронзи зазнавала нагрівання до температури 800 °С (рис. 2, а), з порошком бабіту – до температури 600 °С (рис. 2, б), з порошком алюмінію та алюмінієвою пудрою – до температури 660 °С (рис. 2, в і г). Порівнюючи на прикладі кожного з порошків металів різні склади порожніх скляних мікросфер, слід зазначити, що на відміну від ПСМ натрійсилікатного складу (криві 3) процес спікання натрійборсилікатних мікросфер (криві 1 і 2) є більш інтенсивним, що пояснюється багатокомпонентним хімічним складом, зокрема наявністю окислів B_2O_3 , які у процесі

синтезу при варінні скла мікросфер повністю змішуються та в результаті грануляції у воду утворюють борати та борсилікати; відбувається часткова заміна кисню на фтор, який відрізняється високою електронегативністю і низькою поляризованістю, сприяє формуванню в процесі синтезу цінних властивостей [17].

При формуванні композиції «скло–бронза» найбільш легкоплавким компонентом є скляні мікросфери, які при нагріванні до температури 800 °С переходять у склоподібний стан, втрачаючи сфери-

чну форму, в той час коли порошок бронзи у відповідності з діаграмою стану Cu–Al–Mn залишається твердим. На всіх дифрактограмах, знятих на установці ДРОН-4-07 у випромінюванні Fe_α , видні пики Cu і Al, виділення яких безпосередньо пов'язано з хімічним складом порошку бронзи Пр-Бр-АМц9-2, та піки α -кристоаліту, інтенсивність яких нижче за вихідний стан. Композиційний матеріал формується за механізмом «контактного плавлення» [23] та характеризується низькою щільністю ($\rho = 3580 \text{ кг/м}^3$) та високою пористістю ($\approx 20\%$), що не дозволяє рекомендувати його для подальшого використання без додаткового просочення, наприклад, рідким склом, що удвічі збільшить його вагові показники та тим самим обмежить застосування в умовах судна.

В композиції «скло – бабіт» найбільш легкоплавким компонентом є бабіт з температурою плавлення 360°C [22] і, як можна побачити з діаграми стану Sn–Sb, при досягненні температури 600°C порошок повністю перетворюється на рідину, яка змочує сферичні скляні частинки. Оскільки спікання компонентів відбувається під тиском, структура матеріалу являє собою каркас зі спечених між собою мікросфер, у точках контакту яких виділяються лінії α -кристоаліту, пори між якими заповнено розплавом бабіту, для якого є характерним наявність ліній Sn. Щільність сформованої композиції складає 2380 кг/м^3 , відкрита пористість – 12% . Корозійні випробування у натуральному морському середовищі показали можливість його застосування у суднобудівних технологіях.

Формування композицій «скло – алюміній» відбувається за рахунок розм'якшення аморфної фази мікросфер, у стінці яких утворюються ультрамікропори, які, завдяки капілярному ефекту та зовнішньому тиску, заповнюються рідким алюмінієм. При виході на режим ізотермічної витримки розплавлений алюміній розтікається по поверхні мікросфери та заповнює пори, утворені при підготовці формувальної суміші; припинення усадочних процесів свідчить про завершення спікання. У межах обраних технологічних діапазонів мікросфери зберігають свою сферичну форму, залишаються рентгеноаморфними і не вступають у взаємодію з алюмінієм; зона контакту Al–скло має чітку поверхню поділу – стінку ПСМ товщиною 1 мкм , тобто утворюється ефект «металізованих мікросфер», який надає підвищених рентгенозахисних властивостей.

Таким чином, при спіканні порожніх скляних мікросфер натрійсилікатного та натрійборсилікатного складу з порошками бронзи, бабіту, алюмінію (у тому числі й алюмінієвою пудрою) не відбувається активної взаємодії між компонентами з наступним синтезом гетерогенної структури.

Вплив електродугового напилення на структуру порожніх скляних та керамічних мікросфер

Формування зразків електродугових покриттів відбувалося на сталеві підкладки розміром $140 \times 100 \times 3,5 \text{ мм}$ з вуглецевої сталі звичайної якості марки Ст3 (ГОСТ 380–2005), поверхня якої зазнала попередньої струменево-абразивної обробки на установці «Ремдеталь» моделі 026-7 за наступними режимами: тиск стиснутого повітря – $0,4 \dots 0,6 \text{ МПа}$; діаметр сопла – 10 мм ; відстань до поверхні зразка – 10 мм ; кут нахилу сопла до поверхні – 90° . Як абразив використаний електрокорунд марки 7Б зі шліфувальним номером 125 (ОСТ 5.9957-85). Напилення покриттів проводилось на установці КДМ-2, у комплект до якої входить електродуговий апарат ЕМ-14М з центральною сопловою системою подачі стисненого повітря та джерело живлення «Тимез-500». Для напилення застосовано зварювальні дроти марок Св-08Г2С (ГОСТ 2246-70) і 65Г (ГОСТ 2246-70Г). Варіювання технологічними режимами (сила струму дуги – $80 \dots 140 \text{ А}$; напруга на дузі – $25 \dots 28 \text{ В}$; тиск повітря – $0,4 \dots 0,6 \text{ МПа}$; діаметр основного сопла – 6 мм ; додаткового – 8 мм ; дистанція напилення – $90 \dots 100 \text{ мм}$) [9] дозволяє отримувати покриття з об'ємним вмістом скла ($10 \dots 35$) $\pm 7\%$ та кераміки до 20% ; товщина напиленого шару складає від $0,5$ до 2 мм . Мікрорельєф поверхні покриттів досліджено методом електронної мікроскопії та МРСА за допомогою растрового електронного мікроскопу РЭММА-102-02, для виконання мікроструктурних досліджень також за стандартними методиками було підготовлено поперечні нетравлені мікрошліфи. Міцність зчеплення покриттів з підкладкою визначено шляхом рівномірного поздовжнього розтягування пластини [186], де величина адгезії ($\sigma_{\text{відр}}$) характеризується силою, віднесеною до одиниці площі контакту, для чого використано розривну машину ИР 5057-50; швидкість навантаження – $2,5 \text{ мм/хв}$.

При напиленні Св-08Г2С порожні скляні мікросфери (рис. 3, а), потрапляючи у зону електродугового розряду, перемішуються з краплями розплавленого металу та зазнають короточасних температурних навантажень, які призводять до вигорання апрету, і через ліквідаційні процеси у стінках мікросфер на поверхні поділу сталь–скло у відповідності з діаграмою стану Fe–Si (за перитектичною реакцією при температурі 1090°C) утворюється нова ультрадисперсна фаза Fe_5Si_3 з розміром ОКР 87 нм , яка є стійкою до $t = 825^\circ\text{C}$ [24]. При напиленні скляні частинки зазнають часткового оплавлення через термічну дію під час обволікання рідким розплавом металом, проте вони залишаються рентгеноаморфними. При додаванні у зону дуги неапретованих мікросфер, вони втрачають свою сферичну форму, перетворюючись на суцільні частинки, тим самим втрачаючи такі цінні функціональні властивості як щільність, демпфувальну здатність, низьку теплопровідність тощо.

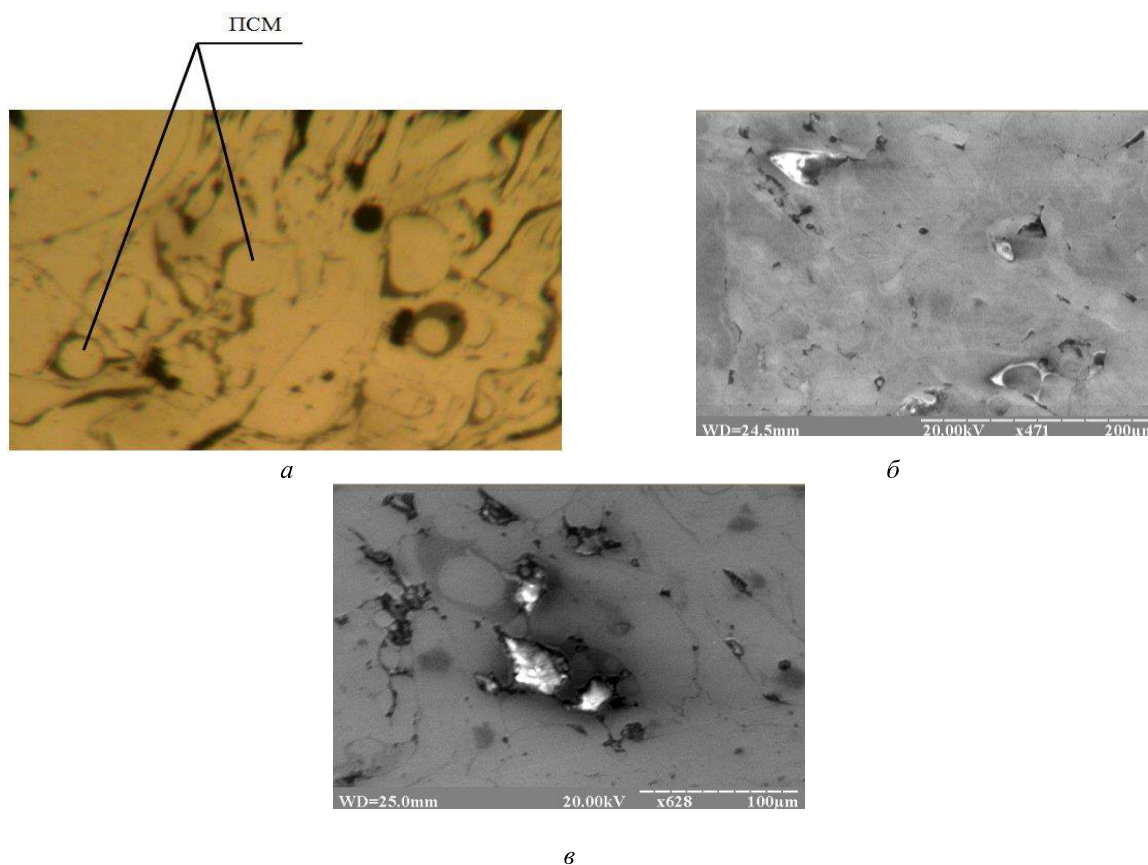


Рис. 3. Мікроструктури електродугових покриттів:

а – оптична мікрофотографія Св-08Г2С–PCM ($\times 350$); б – електронно-мікроскопічний знімок поверхні покриття Св-08Г2С–АСПМ; в – електронно-мікроскопічний знімок поверхні покриття 65Г–АСПМ

У порівнянні зі скляними керамічні мікросфери мають більш високу теплостійкість та в процесі виробництва після флотації зазнають термічного оброблювання при температурі 1600 °С, що у свою чергу виключає термічні навантаження під час наплення. Мікроструктура електродугових покриттів на основі Св-08Г2С і 65Г (рис. 3 б, в) складається з пористої металевої матриці і керамічних сферичних частинок, які, як показали результати МРСА, під час наплення не змінюють свого хімічного складу. Проте технологічні труднощі пов'язані з низьким коефіцієнтом використання керамічних мікросфер, де втрати складають більше 50 % та низькою міцністю зчеплення зі сталеву підкладкою, яка для покриттів композиції Св-08Г2С–АСПМ складає 12 МПа, для 65Г–АСПМ – 14 МПа,

в той час коли для Св-08Г2С–PCM – 20...25 МПа, що пояснюється перебуванням під температурним впливом PCM у склоподібному стані. Підвищенню міцності зчеплення та ущільненню покриття сприяє утворення і накопичення склофази; вільний Si шляхом дифузії переходить до сталеву підкладки, про що свідчить зменшення його концентрації на зворотній поверхні покриття. На рис. 4 наведено спектрограму – рентгенівський енергодисперсійний спектр, отриманий зі зворотної поверхні покриття після його відриву від підкладки Ст3, де зафіксовано велику кількість Fe ($\approx 92,9\%$), а також спектри Si, Al і Fe, O, які вказують на формування оксидів, що може знижувати адгезійну міцність.

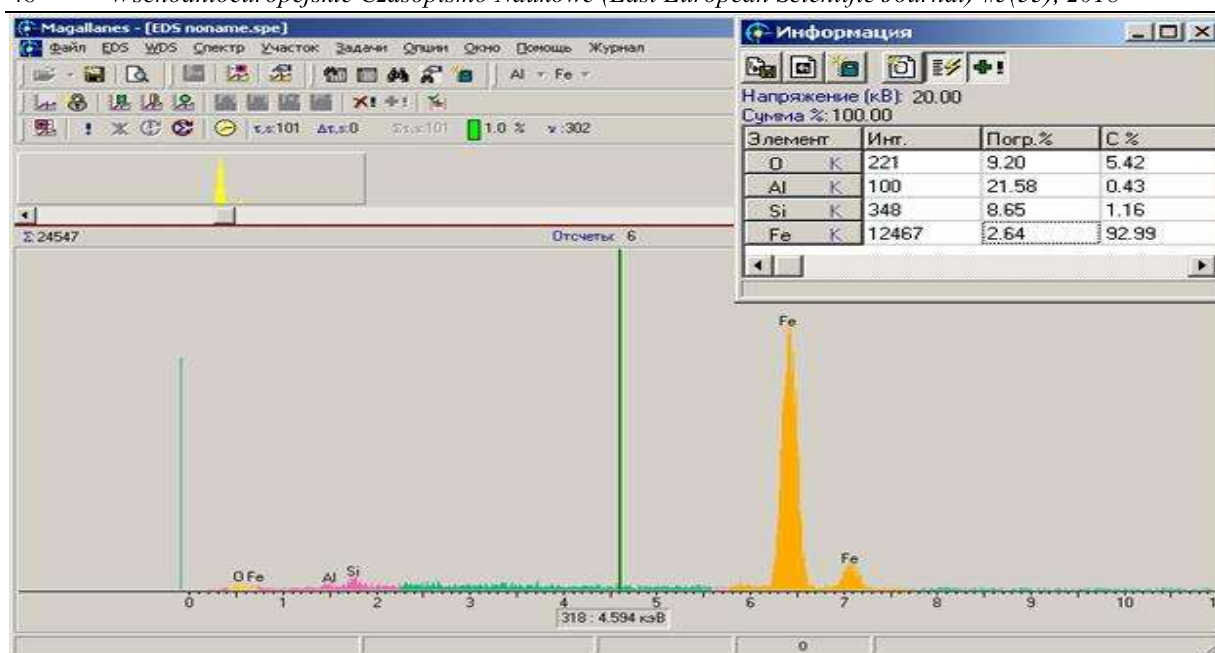


Рис. 4. Спектрограма зворотної поверхні покриття композиції Св-08Г2С–PCM

Одержані у роботі результати поглиблюють наукові уявлення про вплив високотемпературних технологій, зокрема спікання та електродугового напилення, на структурні зміни порожніх скляних і керамічних мікросфер; про визначення температурних полів на поверхні PCM при їх попаданні у зону електродугового розряду та формування міцного зв'язку на поверхні поділу метал–скло і метал–кераміка. Подальші дослідження пов'язані з визначенням функціональних властивостей матеріалів і покриттів, одержаних з використанням порожніх скляних та керамічних мікросфер.

Висновки і пропозиції

1. Порожні скляні мікросфери натрійсилікатного і натрійборсилікатного складу являють собою складні системи з мікрогетерогенною будовою, мікрокристалічні області яких містять фази різної природи: кремнеземи, окисли, силікати, борати, що є наслідком ліквідаційних процесів, – підвищення температури відпалювання до 650...700 °C сприяє переходу у склоподібний стан. Встановлено, що температурні деформації у апретованих мікросферах починаються при температурі 500 °C, що на 50 °C нижче ніж у неапретованих, що пояснюється температурними характеристиками γ -амінотриетоксисилану та характером його зв'язку з пористою поверхнею PCM.

2. Алюмосилікатні порожні мікросфери марки МПк 200-400 є взагалі рентгеноаморфними, проте мають мікрогетерогенну будову з наявністю кристалічних модифікацій Al_2O_3 , α - і β -кристоаліту, α - і β -кварцу; схильні до утворення конгломератів під час напилення.

3. Спікання порожніх скляних мікросфер з порошками кольорових металів, а саме бронзою, бабітом, алюмінієм, відбувається за механізмом рідкофазного спікання (контактне плавлення), під час

якого відбуваються усадочні процеси. Найбільш інтенсивним слід вважати процес спікання з апретованими натрійборсилікатними мікросферами.

4. Створено теоретичні передумови для технологій формування рівномірного електродугового шару композицій Св-08Г2С–PCM, Св-08Г2С–АСПМ і 65Г–АСПМ по поверхні сталі марки Ст3, що ґрунтуються на структурній неоднорідності порожніх скляних і керамічних мікросфер обраного складу, які зазнають часткового оплавлення в результаті термічної дії під час обволікання рідким розплавленим металом, не змінюючи хімічного складу і залишаючись рентгеноаморфними.

5. На відміну від інших на поверхні поділу Св-08Г2С–PCM утворюється ультрадисперсна фаза Fe_3Si_3 з розміром ОКР 87 нм; утворення і накопичення склофази сприяє підвищенню міцності зчеплення та ущільненню покриття, вільний Si шляхом дифузії переходить до сталевій підкладки, про що свідчить зменшення його концентрації на зворотній поверхні покриття.

Література

1. Дослідження мікроструктури теплозахисного покриття на основі скляних і керамічних мікросфер [Текст] / А. М. Березюк, К. Б. Дікарев, Р. Б. Папірник, О. М. Кузьменко, Д. О. Ямпольський // Науковий вісник будівництва. – 2014. – № 2. – С. 119–121.
2. Напыляемые теплозащитные покрытия на основе полиуретановых водных суспензий, полимерных и стеклянных микросфер [Текст] / О. В. Черваков, А. Н. Симбиркина, А. М. Потапов, А. И. Мацука, Д. О. Черваков // Космическая техника. Ракетное вооружение: научно-технический сборник : Днепр. – 2015. – Вып. 3 (110). – С. 65–70.
3. К экспериментальному определению эффективной плотности поверхностной энергии в дина-

- мических задачах разрушения [Текст] / Г. Г. Савенков, А. А. Груздков, Б. К. Барахтин, Н. В. Лебедева // Журнал технической физики. – 2013. – том 83, вып. 2. – С. 59–64.
4. Юреско, Т. А. Сферопластик как тепловая изоляция обитаемых подводных технических средств [Текст] / Т. А. Юреско // Вестн. АГТУ. Сер. Морская техника и технология. – Астрахань, 2014. – № 2. – С. 21–26.
5. Структура, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков [Текст] / А. Н. Трофимов, А. Ю. Зарубина, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2014. – № 11-12. – С. 3–8.
6. Изготовление методом сферолитографии и изучение свойств синтактических пен, содержащих полые стеклянные микросферы [Текст] / Т. Рок-Карм, Ф. Маршал, А. Жигант, С. Корбель // Успехи химии. – 2009. – № 78 (4). – С. 402–415.
7. Казимиренко, Ю. А. Особенности спекания полых стеклянных микросфер при различных условиях [Текст] / Ю. А. Казимиренко // Зб. наук. праць УДМУ. – Миколаїв : УДМУ, 2001. – № 6 (378). – С. 109–119.
8. Казимиренко Ю. А. Структурные особенности формирования металлостеклянных композиционных материалов на основе полых стеклянных микросфер [Текст] / Ю. А. Казимиренко, Г. В. Волков // Зб. наук. праць НУК: Миколаїв: НУК. – 2006. – Вип. № 6 (411). – С. 81–86.
9. Казимиренко, Ю. А. Формирование ультрадисперсной структуры в композиционных электродуговых покрытиях, наполненных полыми стеклянными микросферами [Электронный ресурс] / Ю. А. Казимиренко, А. А. Карпеченко, А. А. Жданов, К. О. Тумаков // «Вісник Національного університету кораблебудування». – Миколаїв : НУК, 2012, № 3. – Режим доступа: \www/ URL: <http://ev.nuos.edu.ua>
10. Исследование возможности получения электродугового покрытия из стали 65Г с алюмосиликатными полыми микросферами [Текст] / Н. Ю. Лебедева, А. А. Карпеченко, Ю. А. Казимиренко, Ю. Г. Трофименко // Інновації в суднобудуванні та океанотехніці: VIII Міжнар. наук.-техніч. конф. 24–27 вересня 2016: тези доп. – Миколаїв НУК, 2016 р. – С. 145–147.
11. Мюллер, Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ [Текст] / Р. Л. Мюллер. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1968. – 251 с.
12. Бачин, В. А. Диффузионная сварка стекла и керамики с металлами [Текст] / В. А. Бачин. – М. : Машиностроение, 1986. – 184 с.
13. Анисович, А. Г. Практика металлографического исследования материалов [Текст] / А. Г. Анисович, Н. И. Румянцева. – Минск : Беларус. Навука, 2013. – 221 с.
14. Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов : монография [Текст] / А. А. Клопотов, Ю. А. Абзаев, А. И. Потекаев и др. – Томск : Изд-во ТПУ, 2013. – 263 с.
15. Будов, В. В. Физико-химические процессы в технологии полых стеклянных микросфер [Текст] / В. В. Будов // Стекло и керамика. – 1990. – № 3. – С. 9–10.
16. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 1. Двойные диаграммы [Текст] / Н. А. Торопов, В. П. Борзаковский, В. В. Лапин. – М. ; Л. : Наука, 1965. – 545 с.
17. Анфилов, В. Н. Силикатные расплавы [Текст] : монография / В. Н. Анфилов, В. Н. Быков, А. А. Осипов. – М. : Наука, 2005. – 357 с.
18. Суханов, П. П. О механизме структурирования олигоэфиракрилат-сульфидных композиций в присутствии алкисилана АГМ-9 [Текст] / П. П. Суханов, Л. Р. Джанбекова, Е. П. Суханов // Вестн. Казанского технологического ун-та. – Казань, 2006. – № 4. – С. 211–222.
19. Пат. 99331 Україна, МПК В22F3/14. Установка для виготовлення порошкових виробів [Текст] / Ю. О. Казимиренко ; заявник і патентовласник Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова. – у 2014 14197 МПК В22F3/14 ; заявл. 30.12.2014 ; опубл. 25.05.2015, Бюл. № 10.
20. Исследование модификации сополимеров этилена алюмосиланами методом ИК-спектроскопии НПВО [Текст] / Н. Е. Техишкова, С. Н. Русанова, Ю. С. Тафеева и др. // Вестн. КТУ. – Казань, 2011. – № 19. – С. 112–124.
21. Алюмосиликатные микросферы зольных уносов ТЭС и их использование для очистки воды от нефти и фенола. [Текст] / Л. Ю. Новосёлова, Е. Е. Сироткина, Н.И.Погабаева, И.В.Русских // – Академиздатцентр «Наука» РАН – 2008. — № 3. 63-69 с.
22. Мальцев, М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов [Текст] / М. В. Мальцев: 2-е изд. – М. : Металлургия, 1970. – 364 с.
23. Гегузин, Я. Е. Физика спекания [Текст] / Я. Е. Гегузин. – М. : Наука, 1967. – 360 с.
24. Банных, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа : справочник [Текст] / О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова. – М. : Металлургия, 1986. – 860с.