

## Секция 2. Поверхностное упрочнение и защитные покрытия

до  $1,55 \times 10^{-3}$  масс.%/с и до  $1,78 \times 10^{-3}$  масс.%/с для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно. Изменение температуры от 350 °С до 550 °С при постоянном давлении 2 атм. привело к увеличению концентрации водорода от 0,2 масс.% до 2,1 масс.% и от 1,3 масс.% до 2,1 масс.% для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно.

### Список литературы

1. Воеводин В. Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – №. 2. – С. 10-22.
2. Steuwer A. et al. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides //Acta Materialia. – 2009. – Т. 57. – №. 1. – С. 145-152.
3. Nagase F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients //Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Т. 415. – №. 1. – С. 117-122.
4. Литовченко С. В. и др. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. – 2012.
5. Arnell R. D., Kelly P. J. Recent advances in magnetron sputtering //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 112. – №. 1. – С. 170-176.
6. Кудияров В. Н., Лидер А. М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP. – 2013. - №.10. – С. 3466-3471.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ КРАСКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СОЙСТВАМИ

*ЛЕБЕДЕВА Е. Ю.<sup>1</sup>, КАЗЬМИНА О.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики высоких технологий

E-mail: [kriolanta@mail.ru](mailto:kriolanta@mail.ru)

## THE COMPOSITE SILICATE PAINTS WITH IMPROVED TECHNOLOGICAL PROPERTIES

*LEBEDEVA E.Y.<sup>1</sup>, KAZMINA O.V.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>National research Tomsk polytechnic university

<sup>2</sup>Institute of physics of high technologies

E-mail: [kriolanta@mail.ru](mailto:kriolanta@mail.ru)

**Annotation.** *The composition of one-packing silicate paint on the basis of liquid glass modified by acrylic dispersion in number of 5%, including inactive filler in number of 15% in the form of talc and chalk, zinc oxide ranging from 5 to 9% as a hardener, and an active silica component which contents changes depending on its nature was developed. Liquid glass compositions with usage of aerosol and activated quartz sand was received. They improved characteristics and increased viability approximately to one year.*

**Введение.** На сегодняшний день обычное лакокрасочное покрытие представляет всё больший интерес для исследователей, так как перестает выполнять только декоративные функции. Известны разнообразные составы покрытий, которые защищают, упрочняют окрашиваемую поверхность, предотвращают накапливание влаги, и, как следствие, появление плесневых грибов. Однако данными свойствами

может обладать не каждый вид красок. Акриловые и масляные краски содержат достаточно летучих органических веществ, которые выгорают на солнце, а основные компоненты становятся питательной средой для различных микроорганизмов [1,2]. Кроме того, ввиду невысокого показателя адгезии к большинству силикатных поверхностей (кирпич, штукатурка, бетон), такие краски со временем накапливают воду, попадающую в микротрещины, что приводит к разрушению покрытия. Силикатные краски считаются незаменимыми для внутренней отделки, фасадных и реставрационных работ. При их использовании отсутствует характерный для большинства красок резкий запах [3].

Однако, быстрое отвердевание жидкостекольной композиции приводит к необходимости приготовления такой краски на месте ее применения путем смешивания сухой пигментной части с жидким стеклом. Готовая силикатная краска имеет срок хранения не более 3 суток, что значительно снижает популярность данного материала. Повысить жизнеспособность силикатной краски можно через введение в ее состав различных органических добавок [4]. Это удорожает конечный продукт и уменьшает его экологическую безопасность. Поэтому практический интерес представляют составы силикатных красок с высокой жизнеспособностью и пониженным содержанием летучих соединений, что позволяет сохранить пожаробезопасность и экологичность покрытия на основе жидкостекольной композиции.

Основное назначение неорганических наполнителей, входящих в состав краски, является улучшение физико-химических и технологических свойств краски. К группе активных наполнителей, введение которых увеличивает вязкость и вызывает отверждение жидкостекольной композиции, относится кремнеземистый материал. Его содержание в краске и вид влияет на ее жизнеспособность и устойчивость. Поэтому при разработке новых составов краски необходимо определить оптимальное количество и вид кремнеземистого компонента в композиции.

Цель данной работы – разработать состав одноупаковочной силикатной краски с пониженным содержанием органических добавок и повышенной жизнеспособностью.

**Материалы и методы исследования.** В качестве основы, выполняющей роль связующего для компонентов, входящих в состав краски, использовано промышленное калиевое жидкое стекло с плотностью  $1,3 \text{ г/см}^3$  и модулем три. Кремнеземистый наполнитель относится к группе активных компонентов и может быть введен в жидкостекольную композицию через материал различной природы, отличающийся по составу и дисперсности. Для сравнительного анализа в работе использованы такие кремнеземистые компоненты как кварцевый песок, маршалит, перлит, а также коллоидный кремнезем марки Аэросил – 175 (табл. 1). Отвердителем выбраны цинковые белила, основное назначение которых образовывать при взаимодействии с жидким стеклом нерастворимые силикаты. Неактивные наполнители и пигменты не вступают в реакцию с жидким стеклом, но придают композиции необходимые свойства, цвет и консистенцию. Для этих целей выбран кальций углекислый, тальк и диоксид титана. Для модифицирования силикатной краски в состав композиции дополнительно введена стирол - акриловая дисперсия, количество которой в составе краски не превышало 5 мас. %.

Таблица 1 - Характеристика кремнеземистого компонента

Кремнеземистый компонент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Природа компонента
Песок	53	100,00	1389	кристаллическая
Маршалит	169	30,00	1053	кристаллическая
Перлит	150	18,00	1100	аморфная
Аэросил – 175	175 10 <sup>3</sup>	0,04	130 г/л	аморфная

Жидкостекольная композиция готовилась в две стадии. На первом этапе сухая часть композиции подвергалась механоактивации на планетарной мельнице Pulverisette – 6 в течение 10 минут. Данная операция проводилась с целью перехода неактивной поверхности инертных материалов к химически активному состоянию, которое выражается в повышенной реакционной способности компонентов смеси. На втором этапе осуществлялась гомогенизация жидкой композиции, полученной с добавлением модифицированного жидкого стекла с последующей фильтрацией через сито 0315. О физико-химических процессах, протекающих в процессе эксплуатации покрытия, судили по данным исследования микроструктуры образцов с применением растрового электронного микроскопа (JCM – 6000). Оценку технологических свойств краски, таких как укрывистость, вязкость, степень меления и время высыхания проводили по стандартным методикам согласно ГОСТ 28196-89.

**Результаты и их обсуждение.** За основу выбран базовый состав композиции, включающий 10 мас. % талька и 5 мас. % мела, содержание силикатизатора, в роли которого выбран оксид цинка, изменялось в пределах от 5 до 9 мас. %. Содержание кремнезема в композиции изменялось от 0,1 до 0,25 мас. % (с шагом 0,25 %) в случае использования аэросила, и от 5 до 15 % (с шагом 5 %) при использовании кварцевого песка, маршаллита и перлита. Предварительные исследования вязкости композиции и ее жизнеспособности показали, что оптимальным является содержание в композиции 0,25 % аэросила и 15 % природных кремнеземистых компонентов. Количество акриловой дисперсии во всех составах оставалось постоянным 5 %. Именно на этих составах и проводились последующие эксперименты по определению технологических свойств жидкостекольных композиций. В таблице 2 приведены экспериментально полученные данные по укрывистости и степени меления, а также эксплуатационным характеристикам краски, включая адгезию покрытия к керамической подложке, его водопоглощение и комплексный показатель сорбционной водопроницаемости. Согласно этим данным наиболее оптимальными выглядят составы с кварцевым песком и аэросилом. Композиции этих составов имеют относительно низкую укрывистость, что отвечает за меньший расход краски и экономически целесообразно.

Таблица 2- Технологические и эксплуатационные свойства композиций и покрытий

Кремнеземистый наполнитель	Свойства композиции		Характеристики покрытия		
	Укрывистость, г/мм <sup>2</sup>	Степень меления, балл	Адгезионная прочность, МПа	Водопоглощение, мас. %	*Показатель кг/м <sup>2</sup> ч <sup>0,5</sup>
Песок	240	1,5	1,5	0,24	0,002
Маршалит	300	2,5	1,2	0,70	0,018
Перлит	270	2,0	1,3	0,30	0,015
Аэросил	220	1,0	1,7	0,15	0,009

\*Показатель - значение сорбционной влажности

Жидкостекольные композиции с наполнителем в виде активированного песка и аэросила рассмотрены на предмет микроструктуры. На электронных микроснимках покрытий (Рисунок 1) видно, что для состава с песком имеют место образования в виде глобулярных частиц округлой неправильной формы, а с аэросилом – иглообразные включения, отвечающие за волластонит.

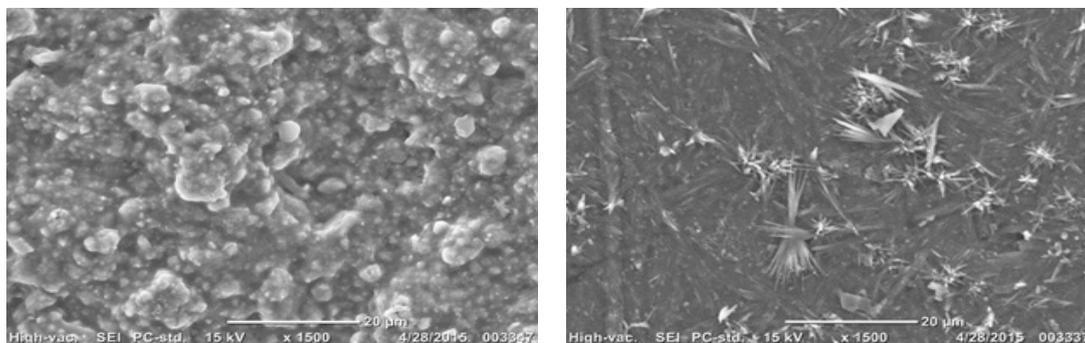


Рисунок 1 - Электронные микроснимки покрытий с наполнителем: а) кварцевый песок; б) аэросил

Наличие такой структуры подтверждается результатами рентгенофазового анализа. За счет игольчатой структуры, волластонит проявляет армирующие свойства, а высокая адгезия его к разным поверхностям обеспечивают повышенные показатели прочности и высокое сцеплением с основанием.

Жизнеспособность краски оценивалась стандартным методом, согласно ISO 9514:2005, путем измерения условной вязкости по воронке сразу после смешивания компонентов и после выдержки пробы в закрытой емкости в течение одного года. Время истекания свежеприготовленных композиций через воронку при температуре 20 °С составило 14 секунд для состава с песком и 16 секунд для состава с аэросилом. Измерения вязкости с использованием ротационного вискозиметра Брукфильда показали, что вязкость композиций зависит от скорости сдвига. С уменьшением количества наполнителей, включая кремнеземистый компонент, с 50 до 30 %, вязкость системы уменьшается с 600 до 300 мПа·с при скорости сдвига 50 об/мин и температуре 30 °С. Это указывает на принципиальную возможность использования одноупаковочной силикатной краски с кремнеземистым наполнителем в виде активированного песка (15 %) или аэросила (0,25 %) в заданных временных пределах.

**Заключение.** Разработаны составы одноупаковочной силикатной краски на основе жидкого стекла с добавлением акриловой дисперсии в количестве 5 % и активного кремнеземистого компонента, содержание которого меняется в зависимости от его природы. Краски обладают улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками: морозостойкость – не менее пяти циклов, грибостойкость – менее одного балла, степень меления – не более 2 баллов. Укрывистость жидкостекольных композиций, включающих как аэросил, так и песок и не превышает 250 г/м<sup>2</sup>, что отвечает требованиям государственного стандарта. Опытные образцы с покрытиями разработанных составов обладают низким значением сорбционной влажности, причем минимальное значение имеют покрытия полученные с аэросилом. Это объясняется образованием в процессе твердения игольчатого волластонита, а также силикатообразованием оксидов цинка и кальция, что подтверждается данным рентгенофазового анализа. Жизнеспособность краски составляет не менее од-

ного года, по сравнению с двумя месяцами гарантийного срока хранения стандартной силикатной краски (без отвердителя).

#### Список литературы

1. Loganina, V.I. Polymer silicate paints for interior decorating // Contemporary Engineering Sciences. 2015, vol. 8, Issue 1-4, P. 171-177.
2. Vesely, D., Kalenda, P., Nemes, P. Nanoparticles of soluble alkaline silicates as corrosion inhibitors in water based polymer dispersions Materials Research Innovations. 2009, vol. 13, Issue 3, P. 302-304.
3. Shinkareva, E.V., Lazareva, T.G., Bychko, G.V. Flow properties of silicate paints for decorating glass articles Glass and Ceramics. 2004, vol. 61, Issue 3-4, P. 96-98.
4. Greenwood P. Modified silica sols: Titania dispersants and co-binders for silicate paints // Pigment and Resin Technology. 2010, vol. 39, Issue 6, P. 315-321.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

*М.С. ГОЛОВКО, Ч.А. КУЖУГЕТ*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

E-mail: [ymka05\\_08@mail.ru](mailto:ymka05_08@mail.ru)

*Annotation. Regular surface nano-textures of aluminum oxide ceramics have been obtained with the use of laser and electron beam impacts. The geometry and phase composition of the nano-textures were investigated using the methods of electron microscopy and structure analysis.*

Широкое применение алюмооксидная керамика находит в технологии изготовления подложек для интегральных схем. Реальная поверхность любых керамических изделий имеет большое количество дефектов: межзеренные поры, границы зерен, дефекты шлифовки, дислокации и различного рода загрязнения. Уменьшить количество дефектов можно с помощью различных электрофизических воздействий с использованием лазерных, ионных, электронных, плазменных и других обработок. Наряду с уменьшением шероховатости поверхности при проведении лазерной и электронной обработки наблюдается изменение химического состава приповерхностного слоя, т.е. модифицирование поверхности.

В данной работе представлены результаты исследования оптических свойств алюмооксидной керамики ВК-94 следующих модификаций:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (необработанная поверхность оксида алюминия),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (обработанная поверхность лазерным и электронным пучками с плотностью мощности 103–104 Вт/см<sup>2</sup>). Исследование поверхности данных образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000 с разрешающей способностью 30 нм.

В результате воздействия излучения происходит три уровня текстурирования поверхности: макро- и микро- и нанотекстурирование. При воздействии лазерного и электронного излучений на необработанную поверхность керамики (рис.1 а) происходит ее макротекстурирование, которое связано с глобальным улучшением поверхности, заплавлением межзеренных пор и созданием полос сканирования (рис.1 б). Микротекстурирование при лазерной обработке связано с перекристалли-