

А.Г. КАЗАРЯН, М.П. МАМЯН, Э.А. ХАЧАТРЯН

КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СМОЛ И МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ СИЛИЦИДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В ряде кислых агрессивных растворов изучено коррозионное поведение некоторых металлоподобных силицидов, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Относительно высокая химическая устойчивость этих соединений позволяет использовать их в качестве наполнителей при разработке водостойких и коррозионностойких материалов на основе термореактивных смол.

Ключевые слова: металлоподобные силициды, химическая стойкость, агрессивные растворы, кислотостойкие наполнители, термореактивные смолы.

Силициды переходных тугоплавких металлов являются типичными представителями класса неорганических соединений, называемых металлоподобными. Эти соединения характеризуются большим разнообразием свойств и исключительно широкой областью применения в технике [1]. В химическом отношении они отличаются высокой устойчивостью к окислению кислородом воздуха, а также к воздействию различных кислот и их смесей. Анализ результатов исследования химической стойкости силицидов титана, циркония, хрома, силицидов триады железа в различных кислотах и их смесях, в растворах комплексообразователей и других агрессивных средах [2] показал, что практически со всеми неорганическими кислотами (HCl, H₂SO₄, HNO₃), а также с царской водкой эти силициды взаимодействуют слабо. При этом установлено, что ответственными за химическую стойкость силицидов являются связи Si-Si и Me-Si, вследствие чего химическая устойчивость дисилицидов выше, чем низших силицидов соответствующих металлов.

Следует отметить, что свойства неорганических веществ с координационной решеткой зависят не только от качественного и количественного состава этих веществ, но и от способа их получения [3]. В ИХФ НАН Армении металлоподобные силициды получают методом СВС [4, 5]. Свойства силицидов, полученных этим методом, в литературе освещены недостаточно [6], что затрудняет их всестороннее применение в практике.

Целью настоящей работы является изучение химической стойкости некоторых СВС-металлоподобных силицидов в ряде кислых агрессивных растворов и выявление возможности использования этих веществ в качестве кислотостойких наполнителей при разработке коррозионностойких материалов на основе синтетических термореактивных смол.

Исследования были проведены на образцах силицидов (MoSi₂, ZrSi₂, TiSi₂ и Ti₅Si₃), полученных в ИХФ НАН Армении методом СВС. Некоторые характеристики использованных силицидов (состав, данные рентгеновского анализа, скорости и температуры горения) приведены в [5].

Для оценки химической стойкости исследуемых порошкообразных силицидов была принята величина нерастворившегося остатка

Навеску силицида со средней крупностью частиц $10^{-5} м$ (дисперсность определялась микроскопическим методом) и массой $2 \cdot 10^{-4} кг$ помещали в реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, и добавляли по 50 см ($5 \cdot 10^{-5} м^3$) соответствующей кислоты (Х. Ч.) или смеси кислот. Содержание колбы выдерживали при данной температуре в течение определенного времени, после чего нерастворившийся остаток силицида отфильтровывали через тигли №4, промывали водой, далее высушивали в эксикаторе до постоянного веса и взвешивали с точностью $10^{-4} г$. Кислотостойкость определялась по отношению массы дисперсного силицидного порошка после обработки его кислотой к массе этого же порошка до обработки кислотой, выраженной в процентах.

В табл. 1 для сравнения приведены результаты химической устойчивости одноименных силицидов в тех же условиях, но синтезированных другими технологическими способами, согласно результатам работ [1, 2].

Таблица 1

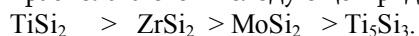
Химическая стойкость некоторых СВС-металлоподобных силицидов в растворах кислот и их смесях

Реактив	Время обра- ботки, ч	Темпе- ратура, °C	Нерастворимый остаток, %			
			MoSi ₂	ZrSi ₂	TiSi ₂	Ti ₃ Si ₃
HCl (1,19)	24	20	82,8/99,91	-	-	-
HCl (1,19)	96	20	74,6/ 99,84	-	-	-
HCl (1,19)	240	20	70,2/99,26	-	-	-
HCl (1,19)	1	кип.	-	94,6/н.р	99,6/99,7	-
HCl (1 : 1)	1	кип.	-	94,8/н.р	99,8/99,8	-
HCl (18%)	24	20	-	-	-	78,8/91,0
HCl (36%)	2	115	-	-	-	66,4/88,5
H ₂ SO ₄ (1,84)	24	20	99,2/99,93	-	-	-
H ₂ SO ₄ (1,84)	96	20	99,4/99,99	-	-	-
H ₂ SO ₄ (1,84)	240	20	86,4 /99,93	-	-	-
H ₂ SO ₄ (1,84)	3	кип.	-	76,6/н.р	92,4/99,6	-
H ₂ SO ₄ (1 : 1)	3	кип.	-	88,2/н.р	94,2/99,6	-
H ₂ SO ₄ (1 : 10)	3	кип.	-	94,6/н.р	н.р /н.р	-
H ₂ SO ₄ (20%)	24	120	-	-	-	68,8/88,5
H ₂ SO ₄ (98%)	1	280	-	-	-	76,4/96,6
H ₃ PO ₄ (1,21)	2	кип.	-	89,9/99,9	99,6/99,7	-
HNO ₃ (1,42)	24	20	99,5 /99,5	-	-	-
HNO ₃ (1,42)	96	20	98,9/99,16	-	-	-
HNO ₃ (1,42)	240	20	96,6 /98,44	-	-	-
HNO ₃ (33%)	12	110	-	-	-	86,8/93,0
HNO ₃ (65%)	2	120	-	-	-	82,8/97,0
HCl (1,19)+HNO ₃ (1,43)	2	кип.	-	-	98,7/99,5	-
HCl (36%)+HNO ₃ (65%)	2	115	-	-	94,2/95,5	75,6/89,5
HCl (36%)+H ₂ SO ₄ (20%)	6	135	-	-	86,4/96,0	86,6/97,9
H ₂ C ₂ O ₄ (насыщ.) + H ₂ O	2	кип.	-	-	77,6/86,4	-

Примечание. В скобках указаны концентрации реагентов или плотности ($г см^{-3}$). В числителе дроби приведены данные наших экспериментов, в знаменателе – литературные данные [1,2]; н. р. означает, что данное соединение в этих условиях не растворяется.

Видно, что химическая устойчивость СВС – силицидов в отдельных случаях почти на 10...15 % ниже устойчивости соответствующих силицидов, синтезированных другими технологическими способами. При этом эта разница особенно заметна в более агрессивных условиях (при повышенных температурах и в концентрированных растворах). Возможно, что СВС-силициды, будучи синтезированными в режиме горения, отличаются не полностью сформировавшейся структурой и большой дефектностью кристаллической решетки, что отражается на их химической устойчивости [7].

Предварительными опытами нами было установлено, что по своей химической устойчивости СВС- силициды располагаются в следующем ряду:



При этом, как отмечено в [1], химическая стойкость силицидов уменьшается с увеличением порядкового номера металла. Наиболее устойчивыми по отношению к действию кислот и их смесей является дисилицид титана, а наименее устойчивым - Ti_5Si_3 .

В целом относительно высокая химическая устойчивость СВС- металлоподобных силицидов в ряде кислых агрессивных сред дает основание для использования их в качестве наполнителей в кислотостойких композитах на основе органических связующих.

В качестве органического связующего нами была опробована ненасыщенная полиэфирная смола марки ПН-1, которая характеризуется повышенной химической стойкостью во многих агрессивных средах. Использовался стирольный раствор смолы плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$ и кислотным числом 30...35. Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 составляла 20...40 с, а время желатинизации в присутствии 3% раствора гидроперекиси изопропилбензола (гипериз, ВТУ МХП БУ - 11-53) в стироле и ускорителя – 8% нафтената кобальта при температуре 20°C - 60...120 с.

Наполнителями служили тонкодисперсные СВС- металлоподобные силициды MoSi_2 , Ti_5Si_3 , TiSi_2 и ZrSi_2 с крупностью зерен до $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ (0,15 мм). Соотношение смолы и наполнителей по массе составляло 1:5.

Испытания проводились на дискообразных образцах диаметром $5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ (50 мм) и толщиной $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (3 мм) в различных агрессивных кислых средах по стандартной методике ИСО (международная организация стандартизации пластических материалов) [8]. Стойкость оценивалась по изменению массы этих образцов (в процентах) до и после выдерживания их в агрессивной среде в течение как небольших отрезков времени (до 10 суток), так и относительно длительного времени (от 10 до 60 суток) при заданной температуре.

Изменение массы (в %) в результате воздействия агрессивной среды вычисляли по уравнению

$$\Delta W = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \cdot 100,$$

где W_1 - исходная масса образца; W_2 – масса образца после воздействия агрессивной среды.

Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химическая стойкость полимерных составов на основе смолы ПН-1 и различных СВС-силицидных наполнителей в агрессивных средах (относительное изменение масс образцов в %)

Среда	Конц. среды, %	Наполнитель- MoSi ₂			Наполнитель- ZrSi ₂			Наполнитель- TiSi ₂			Наполнитель- Ti ₅ Si ₃		
		Время выдерживания, сутки											
		10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60
Серная кислота	60	0,16	1,24	1,22	0,08	1,2	0,18	0,04	0,06	0,04	5,6	6,4	6,2
Соляная кислота	30	0,34	0,38	0,36	0,06	1,2	0,8	0,02	0,04	0,03	3,7	4,2	4,4
Азотная кислота	10	6,3	4,14	4,44	0,06	0,08	0,08	0,02	0,02	0,06	8,4	8,8	8,0
Уксусная кислота	5	3,2	3,86	2,4	0,0	0,0	1,12	0,0	0,0	0,02	2,6	3,2	3,4
Вода	-	1,2	1,2	0,02	0,04	0,0	0,04	0,0	0,0	0,0	4,4	4,2	4,8
Бензин	-	0,82	1,6	1,4	0,02	0,08	0,14	0,02	0,08	0,04	0,2	2,1	2,4
Толуол	-	0,64	0,82	0,76	0,02	0,06	0,04	0,0	0,04	0,02	0,08	1,8	2,0
Минеральное масло	-	0,0	0,08	0,08	0,04	0,0	0,02	0,0	0,0	0,02	0,0	0,06	0,08

Характерно безупречное поведение полученных полимерных составов в органических растворителях и минеральном масле. В этих средах они остаются практически неизменными даже после длительной в них выдержки.

В воде стойкость полученных составов в общем снижается, что, по-видимому, связано с постепенным диффузионным поглощением воды и разрыхлением системы. При этом влияние различных наполнителей на водостойкость сказывается достаточно резко: состав с наполнителем Ti₅Si₃ имеет пониженную водостойкость, тогда как составы с наполнителями MoSi₂ и ZrSi₂ характеризуются относительно высокой водостойкостью. Примечательно, что полимерный состав на основе наполнителя TiSi₂ отличается практически полной водостойкостью.

Влияние наполнителей на химическую стойкость полученных составов сказывается также в других агрессивных средах. При этом состав на основе наполнителя $TiSi_2$ характеризуется повышенной химической стойкостью во всех агрессивных средах.

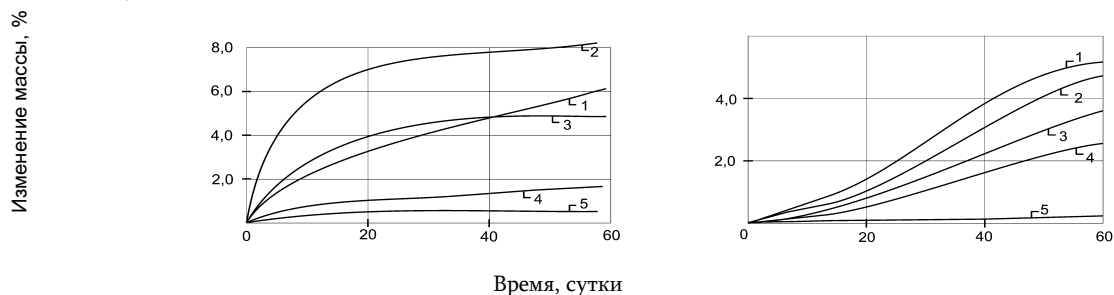


Рис. Кинетика растворения ненаполненной смолы и силицидовых композиционных материалов в 10%-й серной кислоте (а) и в 30%-й соляной кислоте (б) при температуре 50°C: 1 - ненаполненная смола; 2 - наполненная Ti_5Si_3 ; 3 - $MoSi_2$; 4 - $ZrSi_2$; 5 - $TiSi_2$

Указанный состав подвергается воздействию только сильных окислительных кислот, таких как азотная и высококонцентрированная серная. Составы на основе $MoSi_2$ и $ZrSi_2$ в течение всех промежутков также незначительно изменяются в массе, что свидетельствует об их удовлетворительной коррозионной стойкости. При этом, как показывают кинетические кривые растворения полученных полимерных составов, соответственно, в 10% растворе серной кислоты (рис. а) и в 30 % соляной кислоте (рис. б), образцы наиболее интенсивно корродируют в начальный период испытания (30..40 суток). При дальнейшей выдержке образцов в указанных средах падение химической стойкости значительно замедляется.

Таким образом, полученные данные дают основание считать, что некоторые металлоподобные силициды, полученные методом СВС, можно использовать в качестве наполнителей при разработке водостойких и кислотостойких материалов на основе органических связующих. Однако окончательный вывод о химической стойкости полученных композитов можно сделать после сопоставления весовых измерений с результатами физико-механических испытаний этих образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды.- М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
2. Самсонов Г. В. Анализ тугоплавких соединений / Под ред. Г.В. Самсонова – М.: Металлургиздат, 1962.- 253 с.
3. Угай Я. А. Общая химия.- М.: Высш. школа, 1977. – 408с.
4. Каранян Д. Р., Долуханян С. К., Петросян С. С., Боровинская И. П. Получение дисилицида молибдена и силицида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Промышленность Армении. – 1975.- N 4.-С. 23-25.
5. Долуханян С. К., Саркисян А. Р., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Технология получения дисилицида молибдена (отчет) / Институт хим. физ. АН АрмССР, Институт хим. физ. АН СССР. – Ереван-Черноголовка, 1978.– 9с .

6. **Киканян С. Л., Малхасян С. С., Григорян С. С., Хачатрян Э. А.** О коррозии СВС-металлоподобных силицидов в водных растворах пищевых кислот // Информационные технологии и управление .-2006.- 2-2.- С. 109-112.
7. **Хачатрян Э. А., Сароян Р. С., Казарян А. Г.** Влияние технологического способа получения металлического титана на его коррозионное и электрохимическое поведение в кислых средах // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. -2009.- Т.62, №1.-С. 8-14.
8. **Доложел Б.** Коррозия пластических материалов и резин.- М.: Химия, 1964.-247с.

Ванадзорский педагогический институт. Материал поступил в редакцию 07.07.2009.

Ա. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Մ. Պ. ՄԱՄՅԱՆ, Է. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՋԵՐՄԱՌԵԱԿՏԻՎ ԽԵԺԵՐԻ ԵՎ ԲԻՍ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՄԵՏԱՂԱՆՄԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿՈՌՈԶԻԱԿԱՅՈՒՆ ԲԱՂԱԴՐԱՆՅՈՒԹԵՐ

Մի շարք թթու ազրեաիվ լուծույթներում ուսումնասիրվել է ԲԻՍ եղանակով սինթեզված որոշ մետաղանման սիլիցիդների կոռոզիոն վարքագիծը: Այդ միացությունների համեմատաբար բարձր քիմիական կայունությունը թույլ է տալիս ջերմակայուն խեժերի հիման վրա ջրակայուն և կոռոզիակայուն բաղադրանյութերի մշակման ժամանակ դրանք կիրառել որպես լցանյութեր:

Առանցքային բառեր: մետաղանման սիլիցիդներ, քիմիական կայունություն, ազրեաիվ լուծույթներ, թթվակայուն լցանյութեր, ջերմառեակտիվ խեժեր:

A. G. KHAZARYAN, M. P. MAMYAN, E. A. KHACHATRYAN

CORROSION-RESISTANT COMPONENTS ON THE BASIS OF THERMAL-REACTIVE AND METALLIKE SILICIDES SYNTHESIZED BY THE SHS METHOD

A number of acid solutions are studied in the corrosive behavior of some metallike silicides which were synthesized by the SHS method. The comparatively high chemical stability enables these combinations to be used as mixtures in the process of the elaboration of water proof and corrosion-resistant substances based on thermal-proof gums.

Keywords: metallike silicides, chemical stability, aggressive solutions, acid-proof mixtures, thermal-reactive gums.