ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article_5b4f02bd57c851.94144673

[1]Бондаренко Д.О., аспирант,
[2]Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,
[1]Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
[1]Бондаренко Н.И., канд. техн. наук, доц.,
[1]Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
[2]Белгородский университет кооперации, экономики и права

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЛИКВАЦИЙ, ТЕРМОДИФФУЗИИ И ИСПАРЕНИЯ В ОБЛИЦОВОЧНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

В работе представлены результаты исследования влияния высоких температур плазмы на испарение легкоплавких оксидов, термодиффузию отдельных катионов и процессы образования микроликваций. Были изучены микроструктура защитно-декоративного покрытия на основе боя высокоглинозёмистого огнеупора, процессы испарения отдельных ингредиентов в поверхностном оплавленном слое защитно-декоративного покрытия, термодиффузии по глубине защитно-декоративного покрытия и образования микроликваций в зоне, обогащённой катионом натрия.

Установлено, что при плазмохимическом модифицировании облицовочного композиционного материала с защитно-декоративным покрытием на основе боя высокоглинозёмистого огнеупора и натриевого жидкого стекла с поверхности лицевого слоя испаряются оксиды кальция и натрия, увеличивается содержание оксидов кремния и алюминия. За счёт интенсивной термодиффузии наиболее подвижного катиона натрия на поверхности образуются области микроликваций.

Ключевые слова: *плазмохимическое модифицирование, облицовочный композиционный материал, защитно-декоративное покрытие, испарение оксидов, термодиффузия катионов.*

Введение. Плазмохимическое модифицирование широкого спектра материалов – стекла, керамики, бетона и различных композиционных материалов показали возможности технологий плазменного получения покрытий как оплавлением лицевой поверхности, так и порошковым или стержневым напылением [1–3].

При кратковременном высокотемпературном воздействии плазмы обрабатываемый материал может прогреваться на глубину до 3000–4000 мкм, а температура расплава на поверхности может достигать 2000 °С [4–6]. Такие температуры значительно интенсифицируют процессы плавления кристаллической фазы [7].

Для оптимизации технологических плазменных процессов ряд исследователей разрабатывали методики расчёта температурных полей и напряжений в оплавленных плазмой слоях бетона и различных композиционных материалах [8–10]. Однако они не учитывали послойного изменения химического состава покрытия, которые были вызваны испарением наиболее летучих оксидов и диффузией компонентов в сторону высоких температур [11].

Декорирующий слой на бетоне и композиционных материалах в зависимости от состава и структуры в значительной степени может изменить кинетику нагрева, оплавленного плазмой многослойного защитно-декоративного покрытия [12–14]. Плазменная отделка с различным многокомпонентным декорирующем слоем позволить улучшить их тепловые, коррозионные, физико-механические и эстетические свойства [15–16].

Однако открытыми остаются вопросы формирования ликваций в многослойном оплавленном плазмой покрытии. В недостаточной степени изучены процессы термодиффузии и испарения компонентов при плазмохимическом модифицировании бетона и различных облицовочных композиционных материалов.

Методология. Оплавление производили при скорости прохождения плазменной струи по лицевой поверхности 10 мм/с на электродуговом плазмотроне «Горыныч». Температура плазменной струи в точке контакта с лицевой поверхностью составляла 6000 °С.

Затем образцы испытывали на прочность сцепления покрытия с основой. После отрыва от подложки микроструктуру оплавленного защитно-декоративного покрытия исследовали на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. По всей толщине покрытия определялась концентрация оксидов CaO, SiO_2, Al_2O_3.

Основная часть. Высокие температуры плазменной струи вызывают в оплавленном слое

термодиффузию и испарение оксидов в поверхностном слое защитно-декоративного покрытия облицовочного композиционного материала. Для изучения этих процессов предварительно производили оплавление облицовочного композиционного материала с защитно-декоративным покрытием из смеси боя высокоглнозёмистого огнеупора фракционного состава 0,63–0,8 мм с жидким стеклом. На рис. 1 показано, что в защитно-декоративном покрытии концентрация оксида кальция уменьшалась, а оксидов кремния и алюминия возрастала, что способствует увеличению значения микротвёрдости защитно-декоративного покрытия. Содержание вышеуказанных оксидов была исследована в зонах 1–5.

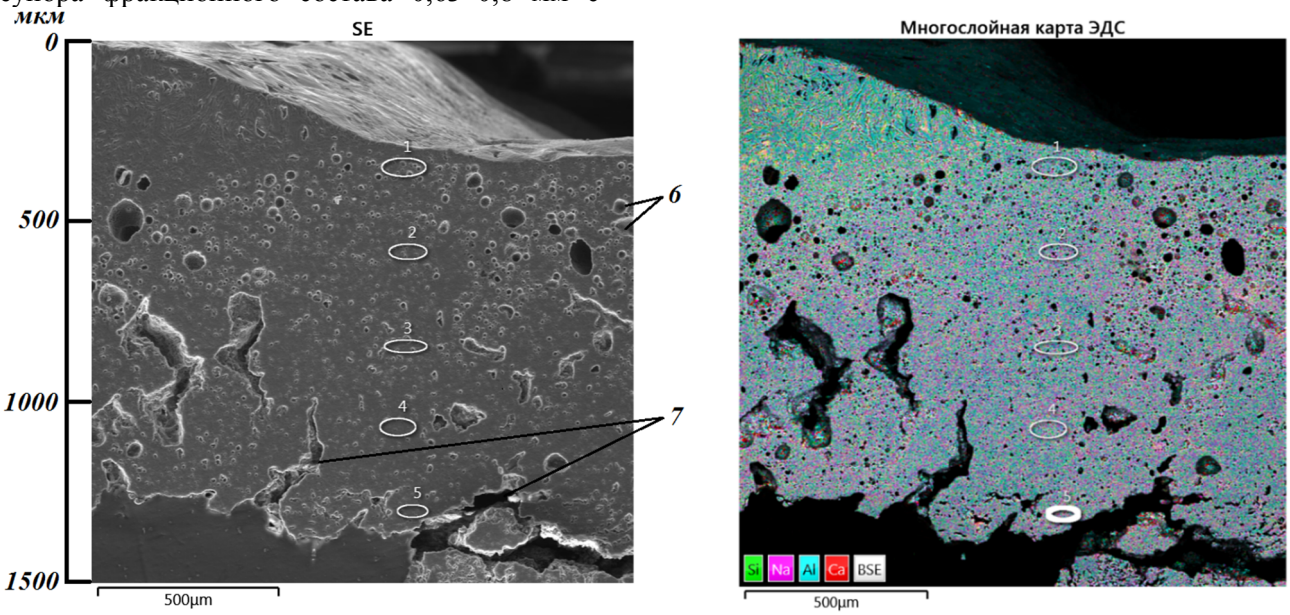

Рис. 1. Микроструктура защитно-декоративного покрытия:
1–5 – исследуемые зоны по толщине покрытия; *6* – газовые включения; *7* – трещины

Экспериментально установленная закономерность изменения концентрации по толщине защитно-декоративного покрытия представлена в табл. 1 и на рис. 2.

Механизм формирования многослойной структуры защитно-декоративного покрытия на основе боя высокоглиноземистого огнеупора с добавлением жидкого стекла в количестве 5 % значительно отличается. Содержание оксида натрия, поступающего в покрытие вместе с жидким стеклом в условиях перегретого расплава при плазмохимическом модифицировании снижает его вязкость, интенсифицируются процессы термодиффузии. Наиболее подвижным диффундирующим элементом является катион натрия.

Из стеклокристаллического слоя катионы натрия диффундировали в сторону высоких температур. На лицевой поверхности образовался аморфный слой, обогащенный оксидом натрия с образованием областей ликвации. Низкая вязкость расплава обеспечивала интенсивный выход газовых включений. В стеклокристаллической зоне, обогащенной оксидом алюминия, происходила кристаллизация α-Al_2O_3 (рис. 3).

В поверхностном аморфном слое *А* (зона 2) имеются области ликвации с содержанием катионов Na^+ 8,57 %. На глубине 250 мкм содержание Na^+ составляет 7,69 % (зона 1). На границе между аморфным слоем и стеклокристаллическим слоем (зона 3) Na^+ составляет 5,7 %. В центре стеклокристаллического слоя на глубине 650 мкм содержание Na^+ составляет 4,2 %. В дегидратационном слое, где температура прогрева не превышает 400 °С, натрия содержится 8,2 % (зона 7).

Таблица 1

Распределение концентрации элементов по толщине защитно-декоративного покрытия

№ п/п	Толщина (глубина) покрытий, мкм	Вес, %		
		Ca	Si	Al
1	55,6	0,60	3,61	52,50
2	291,6	1,27	3,52	52,07
3	555,6	1,29	2,73	51,43
4	777,8	1,52	2,11	50,86
5	1013,8	1,91	1,49	50,30

Особе6нности строения стеклокристаллического слоя представлены на рисунке 4. В этом слое имеются области с кристаллами α-Al_2O_3, а также незакристаллизованные участки, содержащие аморфную зону, имеющую в своем составе Na_2O.

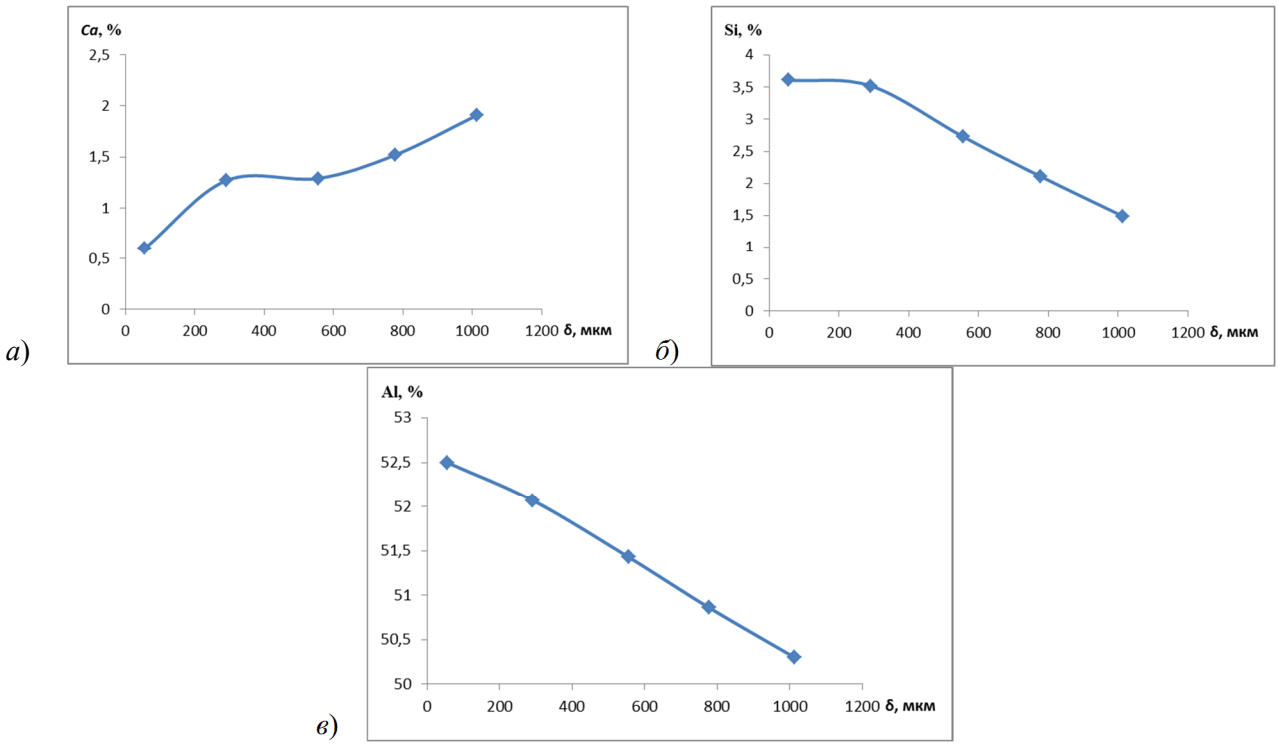

Рис. 2. График зависимости изменения содержания отдельных элементов по толщине оплавленного слоя: *а* – Ca; *б* – Si; *в* – Al

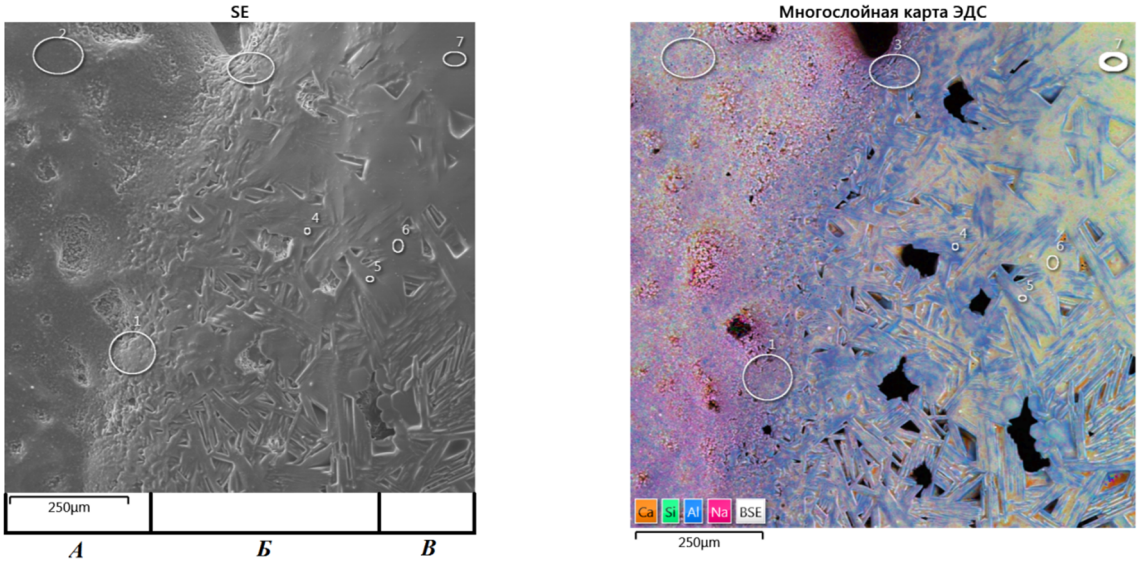

Рис. 3. Микроструктура аморфного (*А*) стеклокристаллического (*Б*) и дегидратационного слоя (*В*)

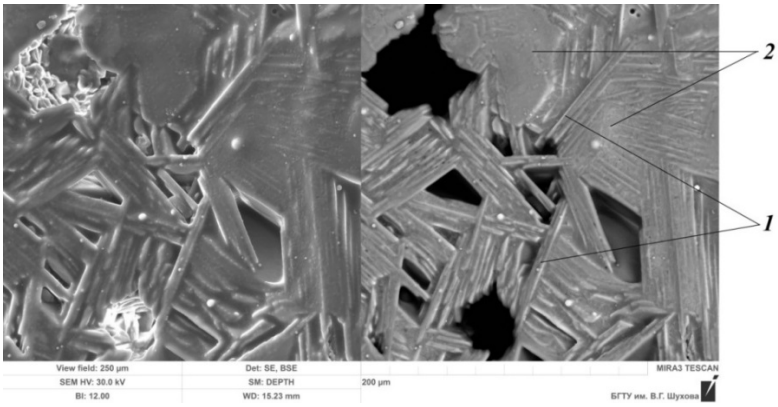

Рис. 4. Стеклокристаллический слой:
1 – кристаллы α-Al_2O_3; *2* – аморфная фаза

Выводы. Установлено, что за весьма короткие промежутки времени, при быстром охлаждении расплава и увеличении его вязкости, процессы гомогенизации расплава и кристаллизации остаются незавершенными. Вследствие этого в стеклокристаллическом слое имеются как закристаллизованные участки, так участки с аморфной фазой.

Проведенные исследования позволили сделать вывод, что защитно-декоративные покрытия, частично закристаллизованные, будут обладать повышенными эксплуатационными показателями за счет наличия кристаллической фазы и отсутствия микротрещин.

Установлено, что под действием высоких температур плазменной струи происходит огненная полировка лицевой поверхности стеклокристаллического композиционного материала.

Источник финансирования. *Грант Президента для научных школ НШ-2724.2018.8.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Akulova M.V., Fedosov S.V. Atmospheric and corrosion resistance ingrease of concrete by plasma spaying of zink // Problemy naukowo-badawcze budownietwa: XLIII Konferencja naukowa. Poznan: Krynia, 1997. Volume VI. P. 5–7.

2. Федосов С.В, Акулова М.В., Кошелев Е.В. Закрепление плазмооплавленного стекловидного декоративного слоя на бетоне с помощью пропиток // Научный Вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. 2008. № 3. С. 44−49.

3. Ковальченко Н.А., Здоренко Н.М., Бурлаков Н.М., Карайченцев Р.С. Плазменное напыление цветных металлов на изделиях стеновой керамики // Международный журнал экспериментального образования. 2016. № 11–1. С. 81.

4. Ильина И.А., Минько Н.И., Борисов И.Н., Бондаренко Д.О., Скрипченко П.В. Локальная термическая обработка стеновых строительных материалов автоклавного твердения // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 3. С. 165.

5. Здоренко Н.М., Ильина И.А., Бондаренко Н.И., Борисов И.Н., Изофатова Д.И. Формирование качества и конкурентоспособности стенов ых строительных материалов автоклавного твердения // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 10. С. 120.

6. Федосов С.В., Акулова М.В., Щепочника Ю.А., Подлозный Э.Д., Науменко Н.Н. Плазменное оплавление строительных композитов. М.: Изд-во АСВ; Иваново: ИГАСУ, 2009. 228 с.

7. Волокитин О.Г., Верещагин В.И., Шеховцов В.В. Процессы получения расплава из кварцевого песка в агрегатах низкотемпературной плазмы // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 62–65.

8. Баженов Ю.М., Федосов С.В., Щепочкина Ю.А., Акулова М.В. Высокотемпературная отделка бетона стекловидными покрытиями. М.: Изд-во АСВ, 2005. 128 с.

9. Подлозный Э.Д., Митюшев В.В. Теплопроводность двухслойной композитной прямоугольной плиты, оплавленной движущимся источником тепла // Современные методы проектирования машин: сб. тр. БНТУ. Минск, 2002. Т. 3. №. 1. С. 89–99.

10. Подлозный Э.Д., Митюшев В.В. Температурные напряжения в полуплоскости с полубесконечной трещиной при плазменном воздействии на композиты // Нелинейная динамика механических и биологических систем: межвуз. науч. сб. Саратов: СГТУ, 2004. С. 63–74.

11. Бондаренко Н.И., Бессмертный В.С., Ильина И.А., Гащенко Э.О. Глазурование изделий из бетона с использованием факела низкотемпературной плазмы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. № 2. С. 124–127.

12. Федосов С.В., Ибрагимов А.М., Гущин А.В. Влияние тепловлажностной обработки на прочность железобетонных ограждающих конструкций и изделий // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 7–8.

13. Федосов С.В., Аксаковская Л.Н., Ибрагимов А.М., Анисимова Н.К. Математическое моделирование переноса тепла при оплавлении стеклобоя на поверхности бетона // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 12–13.

14. Бессмертный В.С., Панасенко В.А., Ляшко А.А., Антропова И.А., Ильина И.А., Ткаченко Н.И., Кротова О.В. Инновационная технология плазменной обработки тугоплавких неметаллических силикатных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. № 4. С. 40.

15. Волошко Н.И., Ковальченко Н.А., Здоренко Н.М., Купавцев Э.И. Повышение коррозионной стойкости бетонных изделий методом плазменной обработки // Международный журнал экспериментального образования. 2017. № 1. С. 114.

16. Bessmertnyi V.S., Simachev A.V., Zdorenko N.M., Rozdol'skaya I.V., Min'ko N.I., Bondarenko N.I., Bondarenko D.O. Evaluation of the competitiveness of wall building materials with glassy protective-decorative coatings obtained by plasma fusing // Glass and Ceramics. 2015. Vol. 72. № 1–2. С. 41–46.

Информация об авторах
Бондаренко Диана Олеговна, аспирант кафедры материаловедения и технологии материалов.
E-mail: di_bondarenko@mail.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Бессмертный Василий Степанович, доктор технических наук, профессор.
E-mail: vbessmertnyi@mail.ru, bessmertnyy.vs@bstu.ru
Белгородский университет кооперации, экономики и права.
Россия, 308023, г. Белгород, ул. Садовая, д. 116а.

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, заведующий кафедрой материаловедения и технологии материалов.
E-mail: vvstrokova@gmail.com, strokova.vv@bstu.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Бондаренко Надежда Ивановна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.
E-mail: bondarenko-71@mail.ru, bondarenko.ni@bstu.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в марте 2018 г.
© Бондаренко Д.О., Бессмертный В.С., Строкова В.В., Бондаренко Н.И., 2018

D.O. Bondarenko, V.S. Bessmertnyi, V.V. Strokova, N.I. Bondarenko

PROCESSES OF FORMATION OF LIQUACIA, THERMODIFFUSION AND EVAPORATION IN FACING COMPOSITE MATERIAL IN PLASMOCHEMICAL MODIFICATION

The work presents the results of a study of the influence of high plasma temperatures on the evaporation of fusible oxides, the thermal diffusion of individual cations, and the processes of formation of micro-waxes. The microstructure of the protective and decorative coating based on the battle of high-alumina refractory, the evaporation of individual ingredients in the surface melted layer of the protective and decorative coating, the thermal diffusion along the depth of the protective and decorative coating, and the formation of micro-beads in the zone enriched with sodium cation were studied.

It has been established that during the plasma-chemical modification of the facing composite material with a protective-decorative coating based on the battle of high-alumina refractory and sodium liquid glass, oxides of calcium and sodium evaporate from the surface of the face layer, the content of silicon and aluminum oxides increases. Due to the intense thermal diffusion of the most mobile sodium cation, micro-deposition regions form on the surface.

Keywords: *plasma-chemical modification, facing composite material, protective decorative coating, evaporation of oxides, thermal diffusion of cations.*

REFERENCES

1. Akulova M.V., Fedosov S.V. Atmospheric and corrosion resistance ingrease of concrete by plasma spaying of zink. Problemy naukowo-badawcze budownietwa: XLIII Konferencja naukowa. Poznan: Krynia, 1997, vol. VI, pp. 5–7.

2. Fedosov S.V., Akulova M.V., Koshelev E.V. Fixation of a plasma-melted glassy decorative layer on concrete with the help of impregnations. Scientific Herald of Voronezh State Architectural and Construction University, 2008, no. 3, pp. 44–49.

3. Kovalchenko N.A., Zdorenko N.M., Burlakov N.M., Karaychentsev R.S. Plasma sputtering of non-ferrous metals on wall ceramics. International journal of experimental education, 2016, no. 11–1, pp. 81.

4. Ilyina I.A., Minko N.I., Borisov I.N., Bondarenko D.O., Skripchenko P.V. Local heat treatment of wall building materials of autoclave hardening. Modern high technologies, 2014, no. 3, pp. 165.

5. Zdorenko N.M., Ilyina I.A., Bondarenko N.I., Borisov I.N., Izofatova D.I. Formation of quality and competitiveness of wall building materials of autoclave hardening. Modern high technologies, 2014, no. 10, pp. 120.

6. Fedosov S.V., Akulova M.V., Shchepochkina Yu.A., Podlozny E.D., Naumenko N.N. Plasma fusion of building composites. Moscow: Publishing House of the DIA; Ivanovo: IGASU Publ., 2009, 228 p.

7. Volokitin O.G., Vereshchagin V.I., Shekhovtsov V.V. Processes for obtaining a melt from quartz

sand in aggregates of low-temperature plasma. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Series: Chemistry and Chemical Technology, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 62–65.

8. Bazhenov Yu.M., Fedosov S.V, Shchepochkova Yu.A., Akulova M.V. High-temperature finishing of concrete with vitreous coatings. Moscow: ASV Publ., 2005, 128 p.

9. Podlozny E.D., Mityushev V.V. Thermal conductivity of a two-layer composite rectangular plate, fused by a moving heat source. Modern methods of designing machines: Sat. tr. BNTU. Minsk, 2002, vol. 3, no. 1, pp. 89–99.

10. Podlozny E.D., Mityushev V.V. Temperature stresses in a half-plane with a semi-infinite crack at plasma action on composites. Nonlinear dynamics of mechanical and biological systems: interuniversity sci. Sat. Saratov: SSTU, 2004. pp. 63–74.

11. Bondarenko N.I., Bessmertnyi V.S., Ilyina I.A., Gaschenko E.O. Glazing of products made of concrete using a torch of low-temperature plasma. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2012, no. 2, pp. 124–127.

12. Fedosov S.V., Ibragimov A.M., Gushchin A.V. Influence of heat and moisture treatment on the strength of reinforced concrete enclosing structures and products. Stroitel'nyye materialy, 2006, no. 9, pp. 7–8.

13. Fedosov S.V., Aksakovskaya L.N., Ibragimov A.M., Anisimova N.K. Mathematical modeling of heat transfer during reflow of cullet on the concrete surface. Stroitel'nyye materialy, 2006, no. 9, pp. 12–13.

14. Bessmertnyy V.S., Panasenko V.A., Lyashko A.A., Antropova I.A., Ilina I.A., Tkachenko N.I., Krotova O.V. Innovative techno-logical plasma processing of refractory nonmetallic silicate materials // International journal of applied and fundamental research, 2012, no. 4, pp. 40.

15. Voloshko N.I., Koval'chenko N.A., Zdorenko N.M., Kupavtsev E.I. Increase of corrosion resistance of concrete products by the method of plasma treatment. International journal of experimental education, 2017, no. 1, p. 114.

16. Bessmertnyi V.S., Simachev A.V., Zdorenko N.M., Rozdol'skaya I.V., Min'ko N.I., Bondarenko N.I., Bondarenko D.O. Evaluation of the competitiveness of wall building materials with glassy protective-decorative coatings obtained by plasma fusing. Glass and Ceramics, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 41–46.

Information about the author

Diana O. Bondarenko, Research assistant.
E-mail: di_bondarenko@mail.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Vasiliy S. Bessmertnyi, DSc, Professor.
E-mail: vbessmertnyi@mail.ru, bessmertnyy.vs@bstu.ru
Belgorod University of Cooperation, Economics and Law.
Russia, 308012, Belgorod, st. Sadovaya 116A.

Valeria V. Strokova, DSc, Professor.
E-mail: vvstrokova@gmail.com, strokova.vv@bstu.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Nadezda I. Bondarenko, PhD, Assistant professor.
E-mail: bondarenko-71@mail.ru, bondarenko.ni@bstu.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in March 2018

Для цитирования:
Бондаренко Д.О., Бессмертный В.С., Строкова В.В., Бондаренко Н.И. Процессы образования ликваций, термодиффузии и испарения в облицовочном композиционном материале при плазмохимическом модифицировании // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №7. С. 65–70. DOI: 10.12737/article_5b4f02bd57c851.94144673

For citation:
Bondarenko D.O., Bessmertnyi V.S., Strokova V.V., Bondarenko N.I. Processes of formation of liquacia, thermodiffusion and evaporation in facing composite material in plasmochemical modification. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no.7, pp. 65–70. DOI: 10.12737/article_5b4f02bd57c851.94144673