

В.Р. Солонинки та магістрів ведуться роботи з вивчення міцності та довговічності клейових з'єднань на основі ПВА. Одним із напрямків цих робіт є дослідження, вивчення та розроблення нових композицій на основі ПВА дисперсій вітчизняного виробництва.

Література

1. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия, 1985-144 с.
2. Михайлівська Г.Є., Панов В.В. Клеї для склеювання деревини. – Львів: Афіша, 2003. – 176 с.
3. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. – Л.: Химия, 1983. – 176 с.
4. Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. – М.: Высш. шк., 1970. – 367 с.
5. Темкина В.З. Синтетические клеи в деревообработке. – М.: Лесн. пром-сть, 1971. – 286 с.

УДК 666.972

*Проф. М.М. Гивлюд, д-р техн. наук – Львівський ДУ БЖД;
доц. І.В. Ємченко, канд. техн. наук – Львівська КА*

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНІВ

Наведені результати отримання вихідних складів захисних покриттів на основі наповнених оксидами алюмінію та цирконію поліорганосилоксанів. Вивчено зміну фазового складу покриття при нагріванні до температури 1773 К, його структуру та проаналізовано перспективні напрями використання.

*Prof. M.M. Gyvlud – L'viv state university of safety of vital functions;
doc. I.V. Yemchenko – L'viv commercial academy*

High-temperature protective coating on the basis of filling polyorganic siloxane

The information about receiving outgoing composition of protective coating on the basis of oxide filling zirconium and aluminum polysiloxanes is presented in the article. The changes of phase composition of coating during heating to 1773 K, its structure and perspective ways of use have been studied.

Постановка проблеми. Використання наповнених оксидними та силікатними матеріалами поліорганосилоксанів як високотемпературні жаростійкі покриття показало, що матрично-армовані керамічні антикорозійні покриття не піддаються окисненню. Тому їх можна використовувати для збільшення довговічності конструкційних матеріалів у широкому інтервалі температур. Формування захисної плівки при низьких температурах нагрівання (до 573 К) залежить як від природи підкладки, так і від складу покриття. Наявність у поліорганосилоксанів органічної складової створює передумови надійного адгезійного контакту на межі поділу фаз у температурному інтервалі термостабільності полімеру. Найбільш перспективним є покриття на основі наповнених алюмінію і цирконію оксидами силіційорганічних сполук, які при нагріванні до температури 573 К працюють у режимі лакофарбових, а вище – керамічних.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно із останніми публікаціями вітчизняних і зарубіжних вчених визначено перебіг процесу взаємодії на межі покриття – силікатний чи конструкційний матеріал в умовах його формування при затвердінні. Одні автори [1-3] пов'язують ці процеси із особливостями будови самого покриття, інші [4-6] – із будовою та структурою

підкладки, а переважна частина – із будовою і структурою як покриття, так і підкладки [7-9]. При цьому питання впливу типу органічної і неорганічної складової, їх концентрації, температури закріплення і структури матеріалу на зміну механізму протікання хімічної взаємодії вивчено не достатньо, особливо в умовах нагрівання.

Мета роботи. На основі попередніх досліджень встановити вплив складу покриття на довговічність конструкційних матеріалів в умовах високотемпературного нагрівання.

Результати досліджень. Вихідні склади для захисних покриттів одержували методом сумісного диспергування оксидного наповнювача у середовищі поліорганосилоксану. При помолі у кульових млинах, поряд із подрібненням наповнювача, проходить прививання полімеру, яке створює умови отримання седиментаційностійких композицій. Тривалість помелу становить 125...150 год. і залежить, здебільшого, від максимального розміру частинок наповнювача, які повинні бути не більше 25,0 мкм. Нанесення покриття здійснювалося методом пульверизації або шляхом занурення на попередньо підготовлені поверхні конструкцій пошарово або одноразово товщиною 250...400 мкм.

За допомогою комплексу сучасних методів термодинамічного і фізико-хімічного аналізу вивчено процеси взаємодії алюмінію та цирконію оксидів з поліорганосилоксаном в інтервалі температур 473...1673 К при швидкості нагрівання 20...1000 град/хв. Показано принципову можливість синтезу захисних керамічних покриттів із заданими властивостями на основі муліту, циркону і корунду при зниженні кінцевої температури випалу на 100...300 градусів за рахунок високої реакційної здатності продуктів термоокисної деструкції поліорганосилоксану, а також збільшення активності наповнювача у процесі механохімічної обробки.

Процеси взаємодії між компонентами при нагріванні у системі силіційорганічна зв'язка – алюмінію оксид, цирконію діоксид вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу. Дифрактограми наповненої суміші у вихідному стані (рис. 1) подана максимумами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d/n = 0,343; 0,255; 0,208; 0,160$ нм) та $\alpha\text{-ZrO}_2$ ($d/n = 0,369; 0,316; 0,283; 0,262; 0,254; 0,184; 0,181$ нм). Низька інтенсивність даних рефлексів викликана ізоляцією зерен оксидів шарами рентгеноаморфного полімеру.

Нагрівання композиції до температури 873 К супроводжується термоокисною деструкцією органічної складової полімеру. У місця розриву зв'язків силіцію із фенільними і метильними радикалами проникають атоми кисню, які, з'єднуючись із силоксановим каркасом, утворюють просторово зшитий неорганічний рентгеноаморфний полімер, який разом із залишками зв'язки екранує зерна оксидів-наповнювачів.

Подальший випал при температурі 1173 К не приводить до будь-яких істотних змін фазового складу, за винятком зростання інтенсивності існуючих рефлексів оксидів та появи нових з $d/n = 0,363; 0,260; 0,222; 0,189; 0,164; 0,154$ нм, характерних для $\alpha\text{-ZrO}_2$, та $d/n = 0,238; 0,174$ нм, характерних для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Продуктів термоокисної деструкції поліорганосилоксану не виявлено через їх високу дисперсність та аморфність.

Підвищення температури до 1373 К викликає подальше незначне зростання інтенсивності всіх дифракційних максимумів оксидів-наповнювачів. Поява рефлексів з $d/n = 0,403$; $0,248$; $0,211$; $0,192$; $0,187$ нм незначної інтенсивності свідчить про часткову кристалізацію силоксанових груп у вигляді β -кристобаліту.

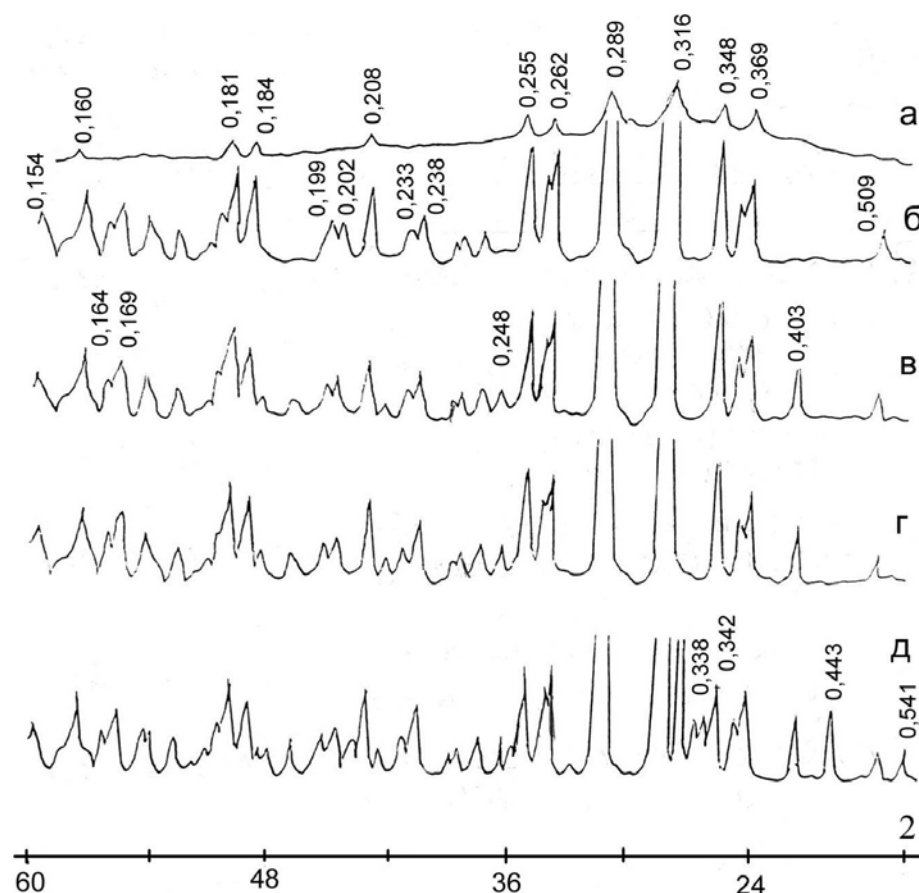


Рис. 1.
Дифрактограми
наповненого
алюмінію оксидом і
цирконію діоксидом
поліметилфенілсило
ксану у ході
нагрівання:
а – вихідні;
б – 873 К;
в – 1173 К;
г – 1573 К;
д – 1873 К

Подальше нагрівання до 1573 К (рис. 1 г) не вносить змін у характер дифрактограми. Необхідно відзначити незначне підвищення рефлексів β -кристобаліту, що пояснюється посиленням неупорядкованості силоксанового ланцюга при зростанні температури до 1573 К і наступному охолодженні.

Після випалу зразків при температурі 1823 К у композиції відбуваються значні зміни структури та фазового складу. На дифрактограмі з'являються дифракційні максимуми муліту ($d/n = 5,541$; $0,342$; $0,338$; $0,288$; $0,269$; $0,221$; $0,159$ нм) та особливо інтенсивних – циркону ($d/n = 0,443$; $0,330$; $0,252$; $0,207$; $0,191$; $0,171$ нм).

Отже, оптимізація механохімічного оброблення призвела до значного підвищення дисперсності цирконію діоксиду та посилення контакту між його зернами та зв'язки. При нагріванні до 1873 К ці чинники приводять до взаємодії між ZrO_2 та силоксановими групами з утворенням циркону.

Внаслідок проведених рентгенофазових досліджень встановлено, що в інтервалі температур 1173...1373 К проходить часткова кристалізація продуктів термоокисної деструкції – силоксанових груп у вигляді β -кристобаліту. Нагрівання до 1573 К тільки посилює його кристалізацію. Встановлено, що взаємодія між компонентами композиції відбувається в інтервалі температур 1573...1873 К. Кристалохімічна структура досліджуваної композиції

подана мулітовою та цирконовою фазами з домішками непрореагованих α - Al_2O_3 , α - ZrO_2 та незначною кількістю β -кристобаліту.

Дані рентгенофазового аналізу підтверджуються ІЧ-спектроскопією.

Мікроструктура композицій, випалених при 1773 К, представлена кристалами гексагональної форми (муліт), пластинчастими (циркон) і оплавленими кристалами непрореагованого наповнювача і порами різного розміру і конфігурації.

Процес мулітоутворення у наповненому Al_2O_3 і ZrO_2 поліметилфенілсилоксані (рис. 2) починається при температурі нагрівання вище від 1573 К і найбільш інтенсивно проходить в інтервалі температур 1653...1773 К. Процес цирконоутворення починається при нагріванні до температури 1650 К, але його інтенсивність дещо вища від процесу мулітоутворення, про що свідчить крутий підйом кривої 5. Із підвищенням температури інтенсифікується також процес кристобалізації із зростанням вмісту β -кристобаліту (крива 6 рис. 2).

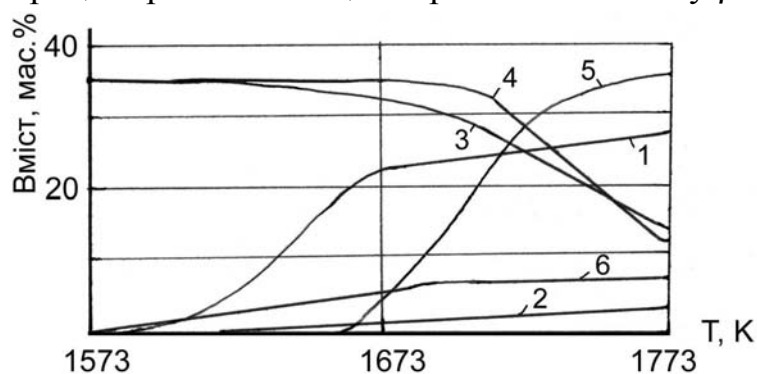


Рис. 2. Зміна фазового складу покриття на основі наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліметилфенілсилоксану при нагріванні:
1 – муліт; 2 – склофаза;
3 – Al_2O_3 ;
4 – ZrO_2 ; 5 – циркон;
6 – β -кристобаліт

Проведеними дослідженнями встановлено, що фазовий склад покриття поданий кристалами муліту, циркону, непрореагованими частинками корунду, цирконію діоксиду та склоподібної фази. Наявність останньої може впливати на властивості захисних покриттів, особливо на розчинність основного армуючого компонента, муліту, якому властиво розчинятися у склоподібній фазі при високотемпературному нагріванні.

Стійкість мулітових армуючих волокон проти рекристалізації при експлуатації в умовах високих температур у системах із вмістом склоподібної фази пов'язана з фазовим складом самого покриття. Чим менший у системі вміст склоутворювача, тим більша швидкість охолодження розплаву. Здатність оксидів до склоутворення визначається критерієм Гаріно-Каніна, який має такий вигляд:

$$A = z^2 \cdot \frac{V_v}{V_c} \cdot \frac{4}{3},$$

де: z – валентність; V_v і V_c – відповідно сумарний об'єм пустот і катіонів в одиниці маси.

Оксиди, які мають критерій A більше 1000 є типовими склоутворювачами. Із шести оксидів-склоутворювачів з критерієм більше 1000 найбільш доцільно використовувати SiO_2 і його вміст у системі має бути не меншим, ніж 30 мас.%. Для зниження температури плавлення без значного зменшення температуростійкості у склад покриття можуть входити вогнетривкі оксиди (Al_2O_3 , MgO , CaO).

Шляхом коригування вихідних складів вихідних композицій для захисних покриттів та режиму високотемпературної експлуатації можливо отримати фазовий склад і структуру із необхідними і наперед заданими властивостями. Випробування розроблених складів захисних покриттів показало відсутність слідів корозії при нагріванні сплавів ОТ-4 і ХН78Т до температури 1473 К. При цьому довговічність зазначених сплавів зростає відповідно у 8...12 та 6...8 разів.

Висновок. Розроблені склади вихідних композицій для захисних покриттів на основі наповнених алюмінію та цирконію оксидами поліорганосилоксанів здатні підвищувати довговічність конструкційних матеріалів в умовах високотемпературного нагрівання.

Література

1. Харитонов Н.П. Физико-химические основы получения органосиликатных покрытий// В сб.: Жаростойкие покрытия для конструкционных материалов. – Л.: Наука, 1977. – С. 10-16.
2. Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь А.Б. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів// Мат. III Міжн. конф. – Львів, 1996. – С. 182-184.
3. Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Федунь Б.В. Керамические защитные покрытия на основе полиалюмосилоксанового связующего// Матер. Междунар. науч.-техн. конф: Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития. – Минск, 2005. – С. 74-76.
4. Гивлюд М.М., Вахула О.М., Топилко Н.І. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зоні контакту покриття-підкладки// Вісник НУ "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004, № 497. – С. 131-134.
5. Гивлюд М.М., Пона М.Г., Вахула О.М. Хімічна стійкість захисних композиційних покриттів до дії агресивних середовищ// Вісник НУ "Львівська політехніка": Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003, № 488. – С. 352-355.
6. Ємченко І.В., Гивлюд М.М. Шляхи регулювання властивостей оксидної кераміки, отриманої із наповнених силіційорганічних композицій// Науковий журнал Донецького ДУ економіки і торгівлі ім. Туган-Барановського. Серія: технічні науки. – 2006, № 1 (29). – С. 148-152.
7. Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Топилко Н.І. Шляхи регулювання фазового складу та структури цирконвмісної кераміки// Наук.-техн. зб.: Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – К. – 2006, вип. 22. – С. 21-24.
8. Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Юзьків Т.Б., Тодореску А.Л. Вплив карборансилоксану на властивості високотемпературних теплоізоляційних захисних покриттів// Тези допов. Міжнар. наук.-техн. конф.: Технологія і використання вогнетривів і технічної кераміки в промисловості. – Харків: Каравела, 2007. – С. 55-56.
9. Гивлюд М.М., Ємченко І.В. Покриття для високотемпературного захисту конструкційних матеріалів// Зб. наук. праць: Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій. – Львів: Вид-во Каменяря. – 2005, вип. 6. – С. 472-476.

УДК 628.511

*Проф. А.І. Дубинін, д-р техн. наук; доц. В.В. Майструк,
канд. техн. наук; асист. Р.І. Гаврилів, канд. техн. наук –
НУ "Львівська політехніка"*

ПЕРЕВІРКА УМОВ ПОДІБНОСТІ ГАЗОПИЛОВИХ ПОТОКІВ МЕТОДОМ ОТOTOЖНЕННЯ КРИВИХ ЗАЛИШКІВ ПИЛУ РІЗНОГО ПОХОДЖЕННЯ

Проведено перевірку подібності руху газопилових потоків різного походження в прямотечіному циклоні з коаксіальною вставкою. За результатами перевірки зроблено висновок про можливість використання дослідженого циклону для очищення пилу різного походження.

Ключові слова: прямотечіний циклон, критерії подібності, характеристика пилу.