

*V.I. Hudym, Doctor of Science (Engineering), Professor, P.G. Stolarchuk, Doctor of Science (Engineering), Professor, W.M. Wanko, Candidate of Science (Engineering), Professor, Yu.I. Rudyk, Candidate of Science (Engineering)*

## TECHNICAL PROVIDENCE STANDARDIZES QUALITY LEVEL AND SAFETY OF ELECTRICAL NETWORKS OF EVERYDAY USE

In this paper is given a structural scheme of a universal accurate analyzer of electrical networks up to 1000 V resistance, with a probability of digital treatment and easy changes of it's structure for realization of important functional and services options by adding a structure of corresponding blocks to it. This given structure of a device allows us to find potentially fire hazardous areas of low voltage electrical networks in the process of its exploitations.

**Key words:** resistance, low voltage electrical networks, structural scheme, measuring device, fire safety, fire hazard testing.

УДК 624.074

*М.М. Гивлюд, д.т.н., проф., С.Я. Вовк, В.Б. Лоїк, Д.Л. Дубина (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

## ВОГНЕЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ОКСИДНИМИ КОМПОНЕНТАМИ СИЛІЦІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

У статті наведено результати досліджень впливу оксидних додатків та каоліну на процеси формування структури та фазового складу покриттів для захисту конструкційних будівельних матеріалів в умовах високотемпературного впливу.

**Ключові слова:** результат, дослідження, вплив, оксидних додатків, каолін, процес, формування, структура, фазового склад покриття, захист, конструкційних будівельних матеріалів в умовах високотемпературного впливу

На даний час потреба у високотемпературних захисних покриттях для конструкційних матеріалів, обумовлена розширенням температурного діапазону їх експлуатації, а також можливість раціонального використання вітчизняних сировинних ресурсів є підґрунтям для даного напряму досліджень [1].

Вибір вихідних матеріалів для проведення досліджень визначався їх стійкістю до дії високих температур і агресивних факторів та сумісністю компонентів з можливістю одержувати при нагріванні захисні покриття з високими показниками термо-, жаростійкості, хімічної стійкості і корозійної міцності [2].

При проведенні експериментів використано найбільш характерні види силіційорганічних і силіційелементоорганічних сполук, які виробляються промисловістю і характеризуються високою еластичністю, термостійкістю, адгезією, а саме - поліметилфенілсилоксан (КО-08), поліалюмосилоксан (КО-978) і карборансилоксан (К-2104).

Мінеральні наповнювачі обирали за їх стійкістю до дії високих температур та можливістю взаємодії із мінеральним залишком зв'язки з утворенням силікатів. Зазначеним вимогам найбільшою мірою відповідали алюмінію оксид, цирконію (IV) оксид та каолін [3].

Ефективність захисної дії покриттів вивчали на підкладках зі сталі, сплавів і вогнетривів, які працюють в умовах комплексної дії високотемпературного нагрівання та зовнішніх агресивних факторів і потребують антикорозійного захисту, а саме - сталь 09Г2С, сплави АМг6, ОТ4, ХН78Т, шамотні і бакорові вогнетриви.

Дослідження ефективності механохімічної обробки для одержання седиментаційностійких вихідних композицій проводили у фарфорових кульових млинах. Товщина розмелювання і фракційний склад наповнювача, а також диференційний розподіл дисперсних частинок визначали на лазерному аналізаторі LAU-14.

У роботі використано комплекс фізико-хімічних методів експериментальних досліджень: ІЧ-спектроскопія, комплексний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, хімічний аналіз, електронно-мікроскопічні дослідження структури поверхневого шару покриттів, фізико-хімічні дослідження дифузійних характеристик модифікованих матеріалів. Експериментальні дослідження експлуатаційних властивостей захисних покриттів виконані з використанням стандартних загальновідомих методик і повірених засобів вимірювання.

Оптимізацію складу вихідних композицій для захисних покриттів проводили за допомогою експериментально-статистичного моделювання з використанням дисоціативно-крокового методу оптимізації.

Виходячи із умови технологічних факторів синтезу муліту та циркону з оксидних систем для виготовлення керамічних матеріалів і захисних покриттів як з теоретичної, так і з практичної точки зору, актуальним є вивчення питання термодинамічних основ перебігу хіміко-технологічного процесу. Тому проведено термодинамічні розрахунки для встановлення температурних областей синтезу муліту і циркону. Вихідною точкою для реалізації розрахунку є використання доступних термодинамічних констант ентальпії та вільної енергії Гіббса їх утворення із оксидів. Окремо розраховано температуру утворення муліту із каолініту, який є компонентом вихідних композицій для захисних покриттів. При розрахунках враховували можливість синтезу муліту та циркону із використанням як кристалічного, так і аморфного силіцію оксиду.

Проведено розрахунок термодинамічних параметрів можливості утворення найбільш розповсюджених силікатних фаз, які наявні у керамічних матеріалах і відіграють основні функції у формуванні експлуатаційних властивостей.

Одержані нами залежності значень енергії Гіббса від температури (рис. 1) показали, що нагрівання каоліну до температури вище від 1233 К приводить до появи у складі матеріалу мулітової фази.

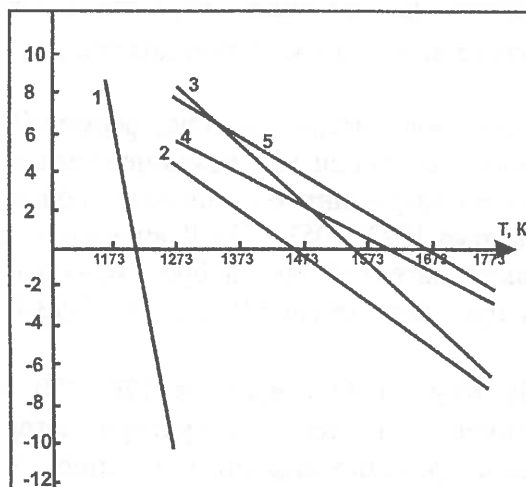


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) від температури ( $T$ ) при нагріванні: 1 каоліну; 2 -  $Al_2O_3-SiO_2$  ам; 3 -  $Al_2O_3-SiO_2$  кр; 4 -  $ZrO_2-SiO_2$  ам; 5 -  $ZrO_2-SiO_2$  кр

Проведеними термодинамічними розрахунками значень енергії Гіббса встановлено, що при нагріванні каоліну синтез муліту можливий при нагріванні до температури 1190 К. Синтез муліту і циркону із оксидних компонентів можливий при нагріванні до температури вище від 1425 і 1603 К при використанні аморфного силіцію оксиду, та при 1523 і 1650 К - кристалічного, що є основою для створення теоретичних передумов одержання високотемпературних захисних покриттів на основі вказаної системи. Це дозволить прогнозувати фазовий склад покриттів із комплексом заданих властивостей завдяки наявності сполук з високими показниками температуростійкості та з врахуванням технологічних особливостей їх одержання.

Встановлено, що із врахуванням значень іонних радіусів та напруженості поля катіонів  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  енергетично вигідним є зв'язок  $\text{Zr-O-Si}$  шляхом зсуву спільних електронних пар від циркону через кисень до силіцію завдяки меншій напруженості поля катіона  $\text{Zr}^{4+}$ . При цьому кристалічна структура циркону буде стабільнішою від муліту.

Отже, при вмісті у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  40 мас.%  $\text{ZrO}_2$  під час термообробки утворюється агломерат тісно зв'язаних між собою мікрокристалів, які перешкоджають самовільному утворенню мікротріщин всередині конгломератів при поперемінному нагріванні та охолодженні.

Для зниження температури утворення армуючої мулітової фази до складу досліджуваних композицій вводили каолін Просянівського родовища і вивчали його вплив на формування фазового складу та структури захисних покриттів на основі наповнених цирконію (IV) і алюмінію оксидами силіційелементоорганічних матеріалів.

Одержані результати досліджень свідчать, що введення 20 мас.% каоліну при нагріванні композиції вище від 1223 К сприяє утворенню первинного муліту, а в інтервалі температур 1423.. 1523 К - вторинного у вигляді гексагональних призм, що значно покращує структуру матеріалу і як наслідок, збільшує його міцність.

Проведеними дослідженнями процесів взаємодії між компонентами оксидних систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  при нагріванні показано, що для одержання стійких до дії високих температур мулітової і цирконової фаз потрібні вихідні склади композицій із вмістом силіцію оксиду, рівним стехіометричному складу муліту і циркону. Заміна силіцію оксиду на силіційелементоорганічний компонент позитивно впливає на перебіг процесів взаємодії між компонентами при нагріванні. Наявність у фазовому складі термооброблених матеріалів при температурі вище від 1273 К  $\beta$ -кристобаліту негативно впливає на їх властивості. Тому для зниження температури процесів взаємодії між компонентами вихідних композицій для захисних покриттів, а також зменшення вмісту  $\beta$ -кристобаліту, у їх склад необхідно вводити спеціальні добавки, ефективність яких зростає із зменшенням радіуса катіона.

Нами досліджено вплив додатків - натрію, магнію, феруму (II), бору та титану оксидів (1...3 мас. %) на кінетику процесів взаємодії між компонентами систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  у процесі нагрівання. Встановлено, що введення додатків  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$  при нагріванні до температур 1023, 1053 і 683 К відповідно приводить до утворення у складі композицій легкоплавких евтектик, які добре змочують тонкодисперсні оксиди, сприяють кристалізації муліту при температурі 1453, 1423 і 1393 К і запобігають утворенню  $\beta$ -кристобаліту.

Отже, введення додатків  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$  на 170...230 град знижує температуру утворення мулітової фази, сприяє ущільненню структури матеріалу та майже повністю виключає стадію перетворення реакційноздатного силіцію оксиду у  $\beta$ -кристобаліт. Наявність у складі термообробленого матеріалу легкоплавної скловидної фази негативно впливає на їх стійкість до дії високих температур.

Для з'ясування можливості зниження температури взаємодії між компонентами композиції та збереження їх високотемпературних властивостей нами досліджено вплив

магнію і титану оксидів на процеси фазо- і структуроутворення при нагріванні композиції на основі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ . Показано, що уведення 2 мас.%  $\text{TiO}_2$  до зазначеної системи знижує на 80 град температуру кристалізації муліту і на 60 град - циркону, порівняно із матеріалом без додатку.

Виконано комплекс досліджень щодо впливу додатку магнію оксиду на процеси взаємодії між компонентами при нагріванні. Встановлено, що при введенні до складу композиції системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  2 мас.% додатку  $\text{MgO}$  на 80 град знижується температура утворення мулітової та на 100 град цирконової фаз, а також у 1,4... 1,6 разів зростає їх вміст порівняно із системами без додатку.

Виявлено, що вказані добавки практично не впливають на фазовий склад матеріалу при нагріванні, проте суттєво змінюють його структуру. Так, введення додатку  $\text{TiO}_2$  до складу композиції на основі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  при нагріванні до температури 1673 К приводить до утворення кристалів муліту розміром 90... 120 мкм. Заміна додатку  $\text{TiO}_2$  на  $\text{MgO}$  приводить до зменшення розмірів новоутвореного муліту до 30...40 мкм. Зазначені добавки практично не впливають на розміри кристалів циркону. Згідно із даними електронномікроскопічного аналізу додаток  $\text{MgO}$  приводить до більшого ущільнення структури матеріалу, порівняно із додатком  $\text{TiO}_2$ .

Одержані нами результати доводять, що у процесі взаємодії між компонентами на основі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2, \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  при нагріванні у тонких плівках оксидних матеріалів та при заміні силіцію оксиду на силіційелементоорганічний компонент відбуваються процеси взаємодії між компонентами із утворенням стійких до дії високих температур мулітової та цирконової фаз. Таким чином, шляхом введення до їх складу додатків можна зменшити температуру синтезу та регулювати фазовий склад і структуру матеріалу, що було використано при розробленні складів вихідних композицій для захисних покриттів.

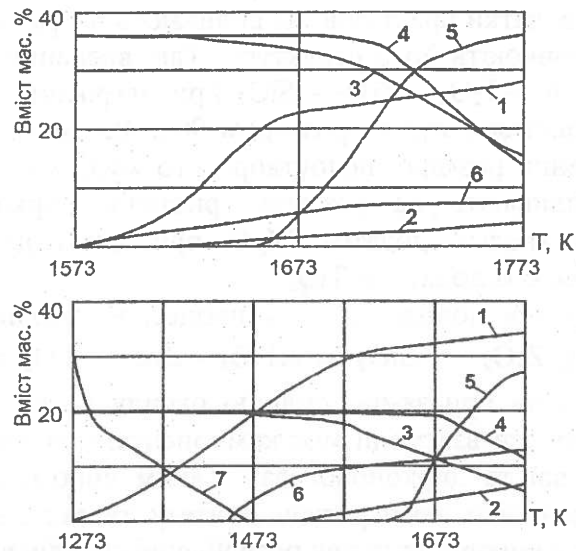
Вивчені нами закономірності процесів взаємодії між компонентами силіційорганічних сполук, алюмінію і цирконію (IV) оксидами та каоліном при нагріванні створили умови для вибору вихідних композицій для захисних покриттів та ефективних методів їх регулювання.

Установлено, що одержати седиментаційностійкі вихідні композиції для захисних покриттів можна шляхом суміщення оксидного і силікатного наповнювача із силіційорганічними сполуками при механохімічному диспергуванні, що супроводжується процесами фізичної адсорбції, руйнуванням кристалічної ґратки наповнювача та хімічним прививанням полімеру (4,2...6,3 мас.%). Оптимальний термін диспергування оксидів у середовищі поліметилфенілсилоксані становить 100... 150 год. Доведено, що каолін до складу вихідних композицій доцільно вводити після 50 год диспергування.

Формування якісного покриття та забезпечення надійного захисного ефекту залежить від процесів на межі покриття-підкладка і визначаються складом вихідних композицій та умовами їх затверднення. Результати лабораторних досліджень показали, що оптимальною є в'язкість вихідних композицій 18...24 с за ВЗ-4, і сухий залишок 75...85 мас.% після затверднення. Доведено, що максимальне значення мікротвердості ( $287,1 \cdot 10 \text{ н/м}$ ), як критерію ступеня затверднення захисних покриттів, досягається при його нагріванні до температури 473 К. Уведення до складу вихідних композицій каоліну на 22...30 % знижує значення мікротвердості покриттів. Покривна здатність при товщині нанесення захисних покриттів 300... 400 мкм становить 220... 250  $\text{г/м}^2$ .

Виходячи з того, що захисна функція покриттів залежить від їх структури та фазового складу, нами вивчено за допомогою методів РФА, ІЧС і ЕМА перебіг фізико-хімічних процесів для вихідних композицій при нагріванні до температури 1773 К. Встановлено, що нагрівання композицій до температури 1373 К супроводжується термоокисною деструкцією поліметилфенілсилоксану із утворенням силіцій-кисневого каркасу та  $\beta$ -кристобаліту. Взаємодія між компонентами покриття проходить при нагріванні вище від 1573 К.

Встановлено, що муліт утворюється при нагріванні до температури 1563 К, а циркон - 1650 К. Кристалохімічна структура таких покриттів представлена мулітовою та цирконовою  $\beta$  фазами з частинками непрореагованих алюмінію і цирконію (IV), оксидами та Р-кристобалітом. Уведення до складу вихідних композицій для покриттів 20 мас.% каоліну приводить до появи мулітової фази при нагріванні до температури 1253 К, а також значного збільшення вмісту  $\beta$ -кристобаліту при нагріванні до температури 1573 К (рис. 2). Присутність останнього є негативним, що обумовлює необхідність зменшення його вмісту шляхом введення спеціальних додатків.



**Рис. 2.** Зміна фазового складу покриття на основі композиції системи  $KO-08-Al_2O_3 - ZrO_2$  (а);  $KO-08 - AlO_3 - ZrO_2$ -каолін (20 мас.%) (б) при нагріванні:  
1 - муліт; 2 - склофаза; 3 -  $Al_2O_3$ ; 4 -  $ZrO_2$ ; 5 - циркон; 6 -  $\beta$ -кристобаліт; 7 – каолін.

Результатами досліджень встановлено, що фазовий склад захисного покриття при нагріванні до температури 1773 К змінюється від наповненого полімерного до оксидного і далі до оксидно-силікатного.

Аналіз зміни структури захисних покриттів у процесі нагрівання показав, що введення каоліну ущільнює її, особливо у температурному інтервалі термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану. Так, мікроструктура вказаних матеріалів, термооброблених при 1773 К, представлена оплавленими частинками непрореагованого наповнювача, армованого гексагональними кристалами муліту, пластинчастими - циркону та порами різного розміру та конфігурації (рис. 3).



**Рис.3.** Зміна мікроструктури композиції на основі системи  $KO-08-Al_2O_3 - ZrO_2$  (а),  $KO-08 - Al_2O_3 - ZrO_2$  - каолін (б) в процесі нагрівання до 1773 К

Додаток каоліну позитивно впливає на структуру, ущільнюючи її внаслідок збільшення вмісту муліту у складі захисного покриття.

Нами встановлено, що відкрита пористість досліджуваних захисних покриттів при нагріванні інтенсивно зростає у температурному інтервалі термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану і досягає максимуму при температурі 1393 К (17,8 %). Взаємодія між компонентами покриття при нагріванні до температури 1773 К зменшує показник пористості до 13,8 %. Додаток каоліну до складу вихідних композицій для захисних покриттів зменшує показник пористості до 11,4 % при нагріванні до температури 1523 К, а її значення при температурі 1773 К становить 9,4 %.

Розроблені склади покриттів випробувані на підкладках зі сталі 09Г2С, сплавах АМг6, ОТ4, ХН78Т для їх захисту від високотемпературної корозії при нагріванні в інтервалі температур 773...1673К. Результати досліджень показали збільшення їх довговічності у 2,4-8,2 раза залежно від температури нагрівання.

**Висновок.** Проведені дослідження показують, що формування захисного покриття при нагріванні вихідних композицій відбувається завдяки взаємодії між компонентами із утворенням мулітової і цирконової фаз, а також із значним зменшенням відкритої пористості. Тому, для прискорення процесів формування захисних покриттів та ефективного зменшення величини відкритої пористості до їх складу необхідно вводити легкоплавкі добавки та інтенсифікатори спікання, які сприяють збільшенню довговічності конструкційних матеріалів в умовах високотемпературного нагрівання.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. А.А. Аппен Температурустойчивые неорганические покрытия.- Л. Л. Химия, 1976 – 295 с.
2. Полифункциональные элементоорганические покрытия // Под общ. ред. А.А. Пащенко.т – К.: Вища школа, 1987 – 198 с.
3. М.М. Гивлюд., І.В. Ємченко // Дослідження впливу фазового складу на термо- і жаростійкість наповнених силіційелементоорганічних захисних покриттів. // Наукові вісті НТУ «КП», 2007. №4 (56). – с. 115-120.

*Н.Н. Гивлюд, д.т.н., проф., С.Я. Вовк, В.Б. Лоик, Д.Л. Дубина*

#### ОГНЕСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ОКСИДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ СИЛИЦИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В статье наведены результаты исследований влияния оксидных добавок и каолина на процессы формирования структуры и фазового состава покрытий для защиты конструкционных материалов от коррозии в условиях высокотемпературного нагревания.

**Ключевые слова:** Результаты, исследований, влияния, оксидные добавки, каолин, процессы, формирования, структура, фазовый состав покрытий, защита, конструкционные материалы.

*М.М. Hyvlyud, Doctor of Science (Engineering), Professor, S.Ya. Vovk, V.B. Loik, D.L. Dubyna*

#### FIRE-RESISTANT MATERIALS BASED ON OXIDE COMPONENTS-FILLED SILICIUM-ORGANIC COMPOSITIONS

Results of the explorations, devoted to the oxide includings (addings) and kaolin influence on the process of structurization and phazic of the coverings, used for /// protection under high-temperature conditions are represented in the report.

**Key words:** Results of the explorations, influence, oxide includings, kaolin, forming, structure and phazic containing of the coverings, protection, constructive materials.