

М.М. Гивлюд д.т.н., професор, В.Б. Лоїк, (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності), І.В. Ємченко, к.т.н., доцент (Львівська комерційна академія), О.І. Передрій, (Луцький національний технічний університет)

ТЕМПЕРАТУРОСТІЙКІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено вплив виду силіційелементорганічної зв'язки, типу наповнювача та додатку на захисні властивості покриттів. Встановлено зміну фазового складу покриття на його структуру і температурні області використання

Постановка проблеми. Використання композиційних та інших силікатних матеріалів на основі силіційелементорганічних сполук і мінеральних наповнювачів дозволяє вирішити широке коло питань, які включають покращення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей конструкцій, що працюють в умовах високих температур і корозійних середовищ. Досягнутий рівень цих характеристик (корозійна стійкість, жаростійкість, термостійкість і інші) визначається в основному властивостями вихідних компонентів. Шляхом введення додаткових інгредієнтів можливо збільшити потенціал міжфазної взаємодії в зоні контакту, який до даного часу практично не реалізований. Висока реакційна здатність зв'язків $-Si-O-Si-$, $-Si-O-Me-$ в момент деструкції кремнійорганічних сполук сприяє інтенсифікації та направленому регулюванню процесів газоутворення, що дозволить суттєво покращити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості цілого ряду матеріалів.

Тому актуальною є проблема створення фізико-хімічних основ отримання нового класу силікатних матеріалів шляхом інтенсифікації процесів міжфазової взаємодії в зоні контакту.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розширення температурного інтервалу експлуатації металевих конструкційних матеріалів потребує створення нових видів покриттів з прогнозованим захисним ефектом у широкому інтервалі служби. Композиційні покриття на основі силіційорганічних зв'язок і мінеральних наповнювачів широко використовуються в різних галузях механіки [1,2]. Підвищити їх стійкість до факторів високотемпературної газової корозії і інших агресивних середовищ можна шляхом регулювання фазового складу та структури [3,4]. Довговічність таких матеріалів в процесі довготривалої експлуатації також залежить від структурних і фазових перетворень в умовах високотемпературного нагрівання [5].

Мета роботи полягає у розробленні складів седиментаційностійких вихідних композицій, які можна використовувати в якості температуростійких захисних покриттів поліфункціональної дії.

Методи досліджень і матеріали. Фізико-хімічні властивості матеріалів вивчали за допомогою методів ДТА, РФА і ІЧС за стандартними методиками. Термооброблення захисних покриттів проводили в муфельній електричній печі «Емітрон».

В основу вибору вихідних складів композицій закладено можливість утворення при високих температурах максимального вмісту температуростійких силікатних фаз. Тому в склад вихідних композицій в якості наповнювача вводили оксиди алюмінію і цирконію, а для покращення седиментаційної стійкості – каолін.

Як зв'язуючий компонент при виготовленні вихідних композицій застосовано поліалюмосилоксан (КО-978) і карборансилоксан (К-2104).

Результати досліджень. Основним продуктом термоокисної деструкції силіцій-елементорганічних матеріалів є оксид силіцію, який виступає як „карстоутворюючий” компонент у структурах силікатних матеріалів, тому їх використання як зв'язки за наявності інших радикалів в основному та боковому ланцюгах може служити перспективним методом активації процесів взаємодії між компонентами захисних покриттів при нагріванні.

Методами ДТА, РФА і ІЧС нами встановлено, що при нагріванні карборансилоксану понад 855 К у матеріалі утворюється боросилікатний розплав із продукту його термоокисної деструкції. Для поліалюмосилоксану нагрівання до температури вище від 1273 К супроводжується утворенням слабо кристалізованого залишку із незначним вмістом а-тридиміту, а-кristобаліту та муліту. Наявність ідентифікованих продуктів термоокисної деструкції вказує на можливість їх використання як зв'язки при одержанні вихідних композицій для захисних покриттів.

Встановлено, що вихідні композиції для захисних покриттів на основі карборансилоксанових зв'язок доцільно одержувати шляхом сумісного диспергування компонентів у кульових млинах протягом 100 год. Седиментаційна стійкість вихідних складів досягається за рахунок прививання до алюмінію оксиду 4,2...5,6 мас.% карборансилоксану.

Комплексом досліджень встановлено, що при нагріванні вихідних складів для захисних покриттів на основі композиції системи К-2104- Al_2O_3 до температури вище від 1173 К у складі матеріалу кристалізується муліт за рахунок модифікуючої дії боросилікатного розплаву (рис. 1).

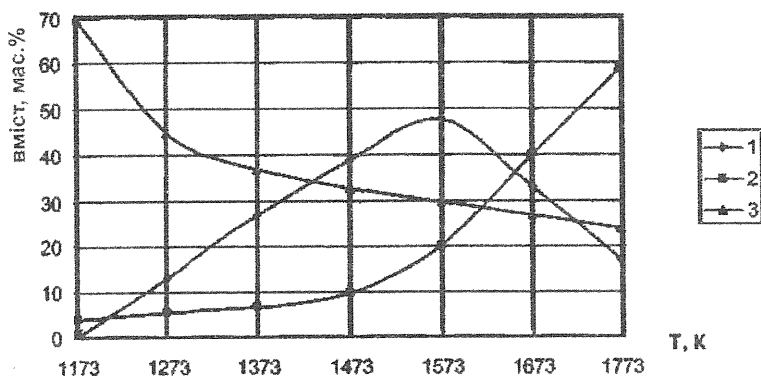


Рис. 1. Зміна фазового складу покриття на основі наповненого Al_2O_3 карборансилоксану в процесі нагрівання: 1 - муліт; 2 - скловидна фаза; 3 - Al_2O_3 ; 4 - каолінит; 5 - β -кristобаліт

Електронномікроскопічним аналізом встановлено, що при нагріванні досліджуваної композиції до температури понад 1073 К формується малопориста структура матеріалу, представлена непрореагованим наповнювачем, боросилікатним склом, армована голкоподібними кристалами муліту. Нагрівання покриття вище за 1573 К спричиняє розчинення муліту у боросилікатному розплаві. Введення до складу вихідної композиції для захисного покриття 20 мас. % каоліну збільшує вміст муліту при нагріванні в інтервалі температури 1233... 1620 К, після чого його вміст зменшується внаслідок розчинення у склофазі. Тому, використання захисних покриттів на основі системи К-2104- Al_2O_3 можливе при їх експлуатації за максимальної температури до 1523 К.

Розроблена нами модель теплопровідності захисного покриття на основі наповненого алюмінію оксидом карборансилоксану адекватно описує залежність теплофізичних характеристик від його структури і фазового складу.

Механохімічне диспергування вихідних композицій системи КО-978- Al_2O_3 упродовж 150 год збільшує вміст частинок розміром менше 10 мкм, а кількість привитого поліалюмосилоксану до наповнювача становить 4,6...5,9 мас. %, що дає можливість одержувати седиментаційностійкі вихідні композиції.

Встановлено, що нагрівання вихідної композиції для захисних покриттів до температури понад 1285 К приводить до утворення у досліджуваному матеріалі муліту і β -кristобаліту, а подальше нагрівання веде до зменшення вмісту останнього внаслідок його розчинення у склоподібній фазі (рис 2).

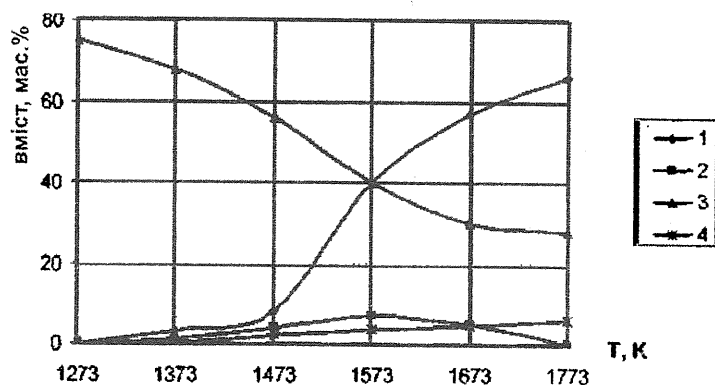


Рис. 2. Зміна фазового складу покриття на основі композиції системи KO-978- Al₂O₃ в процесі нагрівання:

1 - муліт; 2 - 3-кристобаліт; 3 - Al₂O₃; 4 - склоподібна фаза

Заміна частини наповнювача (Al₂O₃) на цирконію (IV) оксид у складі композиції створює можливість кристалізації у складі покриття циркону при нагріванні понад 1573 К. Введення до складу вихідної композиції для захисних покриттів 20 мас. % каоліну сприяє підвищенню вмісту муліту на 14 % при нагріванні понад 1233 К та синтезу циркону - від 1573 К (табл. 1).

Таблиця 1

Фазовий склад покриттів на основі наповненого поліалюмосилоксану при нагріванні до температури 1773 К

Покриття на основі композиції системи	Фазовий склад, мас. %					
	муліт	циркон	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	β-кристобаліт	Склофаза
KO-978- Al ₂ O ₃	66	-	28	-	-	6
KO-978- Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	29	34	8	11	7	5
KO-978 -Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ - каолін (20 мас.%)	42	31	8	7	4	8

Тому, на підставі аналізу фазового складу досліджуваних покриттів, їх можна рекомендувати для високотемпературного захисту металевих конструкційних матеріалів при нагріванні до температури 1773 К з метою підвищення їх вогнестійкості.

Прискорити процеси взаємодії між компонентами захисного покриття та зменшити показник відкритої пористості при нагріванні можна шляхом уведення до складу вихідних композицій легкоплавкого додатка.

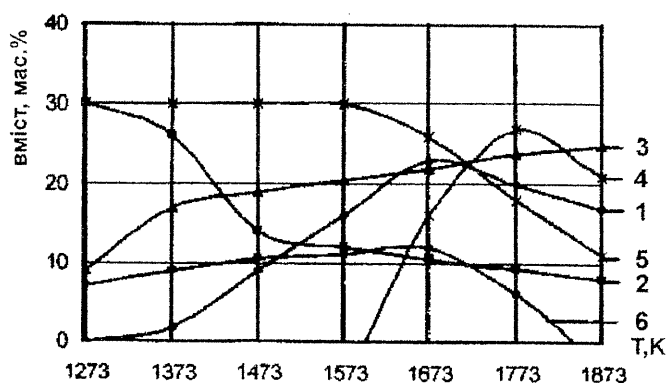


Рис. 3. Зміна фазового складу покриттів на основі композиції системи KO-978-Al₂O₃ - ZrO₂ з легкоплавким додатком при нагріванні:

1 - муліт; 2 - Al₂O₃; 3 - склофаза; 4 - циркон; 5 - ZrO₂; 6 - β-кристобаліт

Встановлено, що процес мулітизації починається при нагріванні вище від 1273 К і найбільш інтенсивно проходить в інтервалі температур 1373... 1673 К. Утворення циркону проходить при нагріванні вище від 1623 К β-кристобаліт при нагріванні до температури понад 1773 К розчиняється у легкоплавкому додатку (рис. 3).

Тому, введення 10 мас. % легкоплавкого додатку на 80... 140 град знижує температуру утворення муліту та циркону при нагріванні вихідних композицій та значно зменшує відкриту пористість (рис. 4).

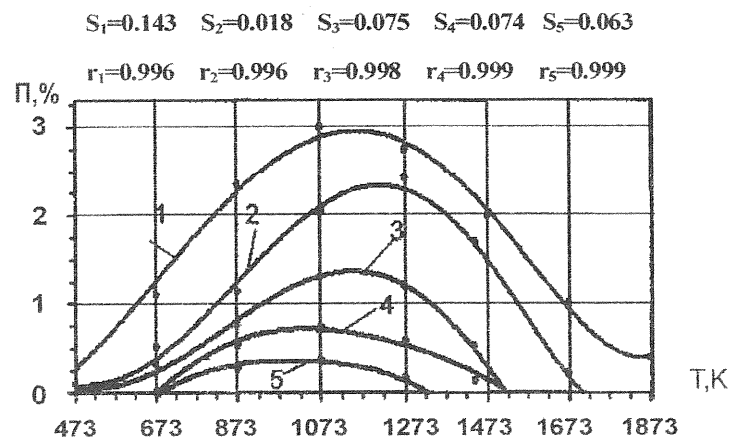


Рис. 4. Зміна відкритої пористості композицій з легкоплавким додатком при нагріванні:
 1 - КО-08- Al_2O_3 - ZrO_2 ; 2 - КО-978- Al_2O_3 - ZrO_2 ; 3 - КО-08- Al_2O_3 - ZrO_2 каолін;
 4 - К-2104- Al_2O_3 ; 5 - К-2104- Al_2O_3 - каолін

Фазовий склад покриття при нагріванні до температури 1873 К містить склофазу, армовану кристалами муліту та циркону, які при подальшому довготривалому нагріванні розчиняються у розплаві, що негативно впливає на високотемпературні властивості.

З метою спрямованого регулювання фазового складу і структури захисних покриттів при збереженні високотемпературних властивостей вводили до складу вихідних композицій 2...3 мас. % TiO_2 і MgO . Показано, що введення додатків до складу вихідних композицій знижує на 80... 100 град температуру утворення мулітової та цирконової фаз. При цьому, розміри новоутворених кристалів, особливо, муліту при введенні додатку MgO у 4...6 разів менші, що пояснюється їх кристалохімічною дією. TiO_2 може утворювати тверді розчини із Al_2O_3 нестійкої форми, які є інтенсифікаторами процесів мулітоутворення. Внаслідок цього муліт кристалізується у формі гексагональних призм великого розміру. MgO створює на поверхні муліту шпінель, яка затримує його ріст. При нагріванні захисних покриттів з додатками до температури 1873 К їх мікроструктура представлена оплавленими частинками залишку наповнювача, кристалами муліту розміром 20...500 мкм, пластинчастими кристалами циркону розміром 40...80 мкм і порами. Додатки TiO_2 і MgO зменшують відкриту пористість захисних покриттів на 4,7 і 1,6 %.

Висновок. Аналізуючи і враховуючи результати зміни фазового складу, структури та пористості захисних покриттів при нагріванні та можливості спрямованого їх регулювання, композиції на основі системи КО-2104- Al_2O_3 , КО-978- Al_2O_3 , КО-978- Al_2O_3 - ZrO_2 і КО-978- Al_2O_3 - ZrO_2 - каолін можна рекомендувати для вогнезахисту металів та для високотемпературної газової корозії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Пащенко А.А., Свидерский В.А., Лавриненко С.В., Коррозионная стойкость кремнийорганических покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – М., 1984. – №5. – С.31-32.

2. Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Ілляв В.В. Композиційне антикорозійне покриття // Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів. – Львів, 1996. – С. 182-184.
3. 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. - №488. – Львів, 2003. – С.352-355.
4. Ємченко І.В., Гивлюд М.М. Шляхи регулювання властивостей оксидної кераміки, одержаної із наповнених силіцій органічних композицій // Науковий журнал Донецького державного університету економіки і торгівлі ім. Туган-Барановського. Серія: технічні науки. – №1(29), 2006. – С.148-152.
5. Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Топилко Н.І. Шляхи регулювання фазового складу та структури цирконвмісної кераміки // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: Науково-технічний збірник. – Київ, 2006. – Вип. 22. – С.21-24.

УДК 532.516

В.І. Желяк, к.т.н., доцент, А.Я. Регуш, М.З. Лаврівський (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ГЕОМЕТРИЧНІ ТА ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОШАРОВОЇ ТЕЧІЇ РІДИН НА ПОЧАТКОВІЙ ДІЛЯНКІ ПЛОСКОГО КАНАЛУ

Наведені дані експериментальних досліджень двошарової течії водних розчинів полівінілового спирту та карбоксиметилцелюлози в плоскому каналі. Показано, що на формування геометричних, кінематичних та динамічних параметрів двошарової течії впливають фізико-механічні параметри досліджуваних рідин, витрати в кожному з шарів, а також кут зустрічі потоків на початку ділянки сумісної течії

Багатошарові течії рідин достатньо широко розповсюджені в різних технологічних процесах, наприклад в процесах добування та транспортування нафти, виробництві багатошарових виробів з полімерних матеріалів методом співекструзії, при селективному заборі води. При пожежогасінні двошарова течія зустрічається при сумісній течії води та піноутворювача для отримання піногасної суміші, а також сумісній подачі в джерело пожежі струменів піни різної кратності. Схему двошарової течії подано на рис. 1.

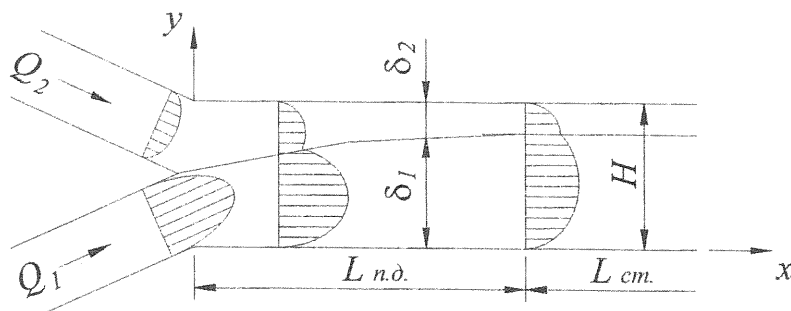


Рис. 1. Схема двошарової течії рідин

Область сумісної течії можна представити двома ділянками: гідродинамічною початковою ділянкою довжиною $L_{n.d.}$ та ділянкою стабілізованої течії - $L_{cm.}$. По довжині