

УДК 667.637.4

М.М. ГИВЛЮД, докт. техн. наук, професор,

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

І.В., ЄМЧЕНКО, канд. техн. наук, Львівська комерційна академія

О.І. ПЕРЕДРІЙ, викладач, Луцький національний технічний університет

О.Я. ПІТАК, канд. техн. наук, доц., НТУ „ХПІ”

ВПЛИВ КАОЛІНОВОГО ВОЛОКНА НА ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНО-СИЛІКАТНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, ОДЕРЖАНИХ НА ОСНОВІ ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНОВОЇ ЗВ'ЯЗКИ

Досліджено вплив складу захисних високотемпературних та вогнестійких покриттів для конструкційних матеріалів, одержаних на основі наповнених оксидами силіційорганічних сполук при нагріванні на захисні властивості

Investigation of influence composition of the high temperature and fireproof sheeting for construction materials, got on the basis of gap-filling the oxides of silicium organic compounds at heating on protective properties

Постановка проблеми. Металеві, бетонні та конструкційні матеріали на основі сплавів, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання, з часом втрачають свої експлуатаційні властивості та руйнуються. Розширити температурний інтервал їх використання можливо шляхом ізоляції поверхні захисними покриттями оксидно-силікатного виду за рахунок високої термостабільності фазового складу.

Ефективність захисної дії таких покриттів до вказаних підкладок визначається складом вихідних композицій, умовами нагрівання, максимальною температурою експлуатації та процесами формування адгезійного контакту на межі розділу (контакту). Особливо надійними є покриття із стабільним фазовим складом у широкому інтервалі температур.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Перспективними матеріалами для одержання захисних покриттів можуть бути наповнені оксидними та силікатними сполуками поліорганосилоксани. Їх застосування як високотемпературні захисні покриття зумовлено тим, що оксидно-силікатні композиційні матеріали не окиснюються, мають постійний фазовий склад, є вогнестійким, тому їх доцільно використовувати для захисту конструкційних матеріалів, які працюють в умовах нагрівання [1, 2].

Розроблені матеріали відзначаються не тільки високою температуро- і вогнестійкістю, технологічністю, здатністю затверджуватися при кімнатній температурі, але і формувати захисний шар у процесі нагрівання [3, 4].

Проте, такі покриття у процесі нагрівання внаслідок термічної або термоокисної деструкції поліорганосилоксанової зв'язки у температурному інтервалі

773...1173 К частково втрачають свою захисну функцію за рахунок значного зростання пористості [5]. Частково зменшити показник пористості покриття можливо шляхом уведення до складу вихідної композиції легкоплавких додатків, але при цьому суттєво знижується високотемпературна стійкість [6].

Мета роботи полягає у вивченні впливу каолінового волокна на захисні властивості наповнених покриттів, одержаних із поліалюмосилоксанових композицій.

Об'єкти і методи досліджень. Матеріалами досліджень для одержання вихідних складів захисних покриттів обрано в якості зв'язки – силіційелементорганічний лак КО-978 (поліалюмосилоксан), наповнювача – алюміній і цирконій (IV) оксиди та каолінове волокно. Дослідження проводили з використанням відомих методів фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, електронномікроскопічний, ІЧ-спектроскопічний), а експлуатаційні властивості визначались згідно вимог існуючих стандартів.

Результати досліджень. Вихідні склади для захисних покриттів вибирали із умови отримання максимального вмісту високотемпературних і вогнестійких силікатів алюмінію та цирконію, мінімального вмісту силіцію оксиду і сумісністю компонентів. Найбільш доцільно одержувати композиції для захисних покриттів методом сумісного диспергування наповнювача у середовищі поліалюмосилоксану. При цьому каолінове волокно необхідно розрізати до величини не більше 5 мм.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що у процесі механохімічного оброблення компонентів у кульових млинах спостерігається суттєва зміна інтенсивності смуг поглинання компонентів, що дає підстави стверджувати про часткове руйнування кристалічної ґратки наповнювача, але і прививання до нього розірваних ланцюгів поліалюмосилоксану. Згідно даних комплексного термічного аналізу маса привитого поліалюмосилоксану становить 4,2...5,7 мас.%, що створює умови для одержання седиментаційностійких вихідних композицій для захисних покриттів. Текучість вихідної композиції знаходиться у межах 20...24 с за віскозиметром ВЗ-4.

Покриття товщиною 0,3...0,4 мм наносили на попередньо очищені вихідні матеріали методом пульверизації або занурення. Дослідженнями встановлено, що найбільш раціонально покриття наносити пошарово товщиною до 0,15 мм після затвердіння попереднього шару.

За допомогою фізико-хімічних методів аналізу досліджено вплив нагрівання на процеси формування захисного покриття. Згідно із даними комплексного термічного аналізу (рис. 1) у покритті складу поліалюмосилоксан- Al_2O_3 - ZrO_2 -каолінове волокно зафіксовано 5 екзоефектів з максимумами при температурі 812, 895, 1040, 1378 і 1512 К.

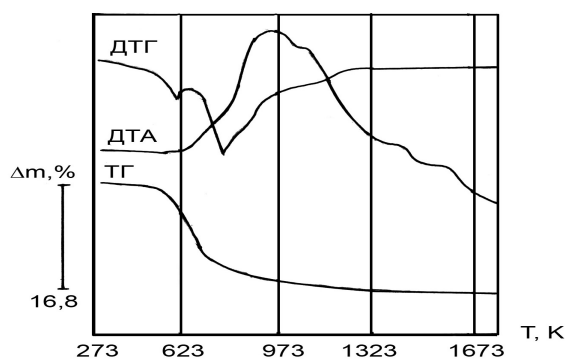


Рис. 1 Комплексний термічний аналіз наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану з додатком 5 мас.% каолінового волокна.

Перші екзоэффекти відносяться до процесів термоокисної деструкції поліалюмосилоксанової зв'язки, а наступні - до утворення у складі покриття мулітової та цирконової фаз.

Отже, уведення до складу покриття каолінового волокна каталізує процес термоокисної деструкції поліалюмосилоксану та синтезу муліту і циркону, про що свідчить зміщення екзоэффектів у бік нижчих температур відповідно на 10-15 і 11-15 град на кривих ДТА.

Одержані результати підтверджуються рентгенофазовими та ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Необхідно відзначити, що при нагріванні захисних покриттів на основі вказаних композицій мулітова фаза починає утворюватися при нагріванні вище від 1040 К із продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану. Тому, використання як зв'язки поліалюмосилоксану частково підвищує експлуатаційні властивості захисних покриттів за рахунок утворення у його складі голчастих кристалів муліта, армуючого силіційкисневий каркас.

Електронномікроскопічним аналізом встановлено, що структура покриття при нагріванні до температури 1573 К змінюється від наповненої полімерної до оксидної і далі до оксидно-силікатної. Особливо низькі показники експлуатаційних властивостей виявляють захисні покриття оксидного складу в інтервалі температур 873...1173 К. Зміна структури покриття суттєво впливає на його суцільність, пористість та адгезійні властивості, які є одними із основних показників захисної дії.

Значення суцільності покриття пов'язане з його пористістю. Нами встановлено, що уведення 5...10 мас.% каолінового волокна до складу захисного покриття на показник відкритої пористості суттєво не впливає (рис. 2).

Зменшення показника відкритої пористості на 2...3 % у температурному інтервалі термоокисної деструкції, і на 5...7 % за температури нагрівання вище від 1473 К можна віднести до похибки визначення або її залежності від товщини покриття.

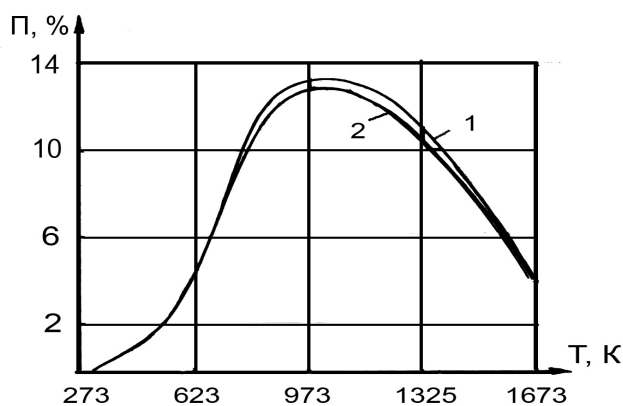


Рис. 2 Зміна відкритої пористості покриття на основі наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану (1) та з додатком 5 мас.% каолінового волокна (2)

Особливий інтерес викликає вплив каолінового волокна на адгезійну міцність покриття у процесі нагрівання та його захисні властивості. Суттєвий вплив на адгезію має стан і ступінь оброблення поверхні, склад покриття, фізико-хімічні процеси, які проходять при нагріванні, наявність перехідного шару між покриттям та підкладкою та величина внутрішніх напружень внаслідок різниці ТКЛР.

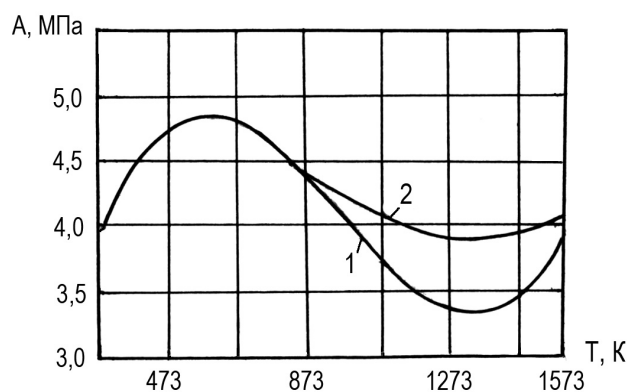


Рис. 3. Температурна залежність адгезійної міцності захисного покриття до Ст.5 на основі наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану (1) та з додатком 5 мас.% каолінового волокна (2)

Встановлено (рис. 3), що залежність адгезійної міцності захисних покриттів від температури для Ст.5 на основі поліалюмосилоксану, наповненого алюміній і цирконій (IV) оксидами та каоліновим волокном має екстремальний характер з максимумом 4,85 МПа при температурі 573 К та мінімумом 3,95 МПа при 1373 К.

Як видно з рис. 3, уведення до складу покриття на основі системи поліалюмосилоксан- Al_2O_3 - ZrO_2 5...10 мас.% каолінового волокна збільшує адгезійну міцність у температурному інтервалі 873...1573 К на 5...15 % внаслідок його армування каоліновими волокнами.

Використання розроблених складів захисних покриттів для конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню збільшує їх довговічність у 1,5...3,5 рази залежно від температури, при достатньо високому значенні суцільності (до 96%) і адгезійної міцності (до 3,95 МПа).

Висновки. Проведеними дослідженнями показана принципова можливість одержання захисних покриттів для конструкційних матеріалів на основі наповнених алюміній і цирконій (IV) оксидами та каоліновим волокном поліалюмосилоксанів, які працюють в умовах високих температур та дії вогню.

Список літератури: 1. *Аппен А.А.* Температууроустойчивые неорганические покрытия.-Л.: Химия.-1976.-295 с. 2. *Свидерский В.А., Ткач Н.А.* Высокотемпературные кремнийорганические полифункциональные покрытия // Температууроустойчивые функциональные покрытия.- Тула, 2001.-С. 60-64. 3. *Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь Б.В.* Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-Львів, 1996.- С. 182-184 4. *Ємченко І.В.* Підвищення високотемпературної довговічності конструкційних матеріалів із захисними покриттями на основі наповнених силіційелементоорганічних лаків / І. В. Ємченко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2007. – № 6 (56). – С. 71-74 5. *Гивлюд М. М.* Захисні високотемпературні покриття на основі наповнених поліалюмосилоксанів / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія».- Харків : НТУ «ХПІ», 2007. – № 32. – С. 138-148. 6. *Ємченко І. В.* Вплив каоліну на технологічні властивості та структуру наповнених силіційорганічних покриттів / І. В. Ємченко, М. М. Гивлюд // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УГХТУ, 2008. – № 3. – С. 97-98.

Поступила до редколегії 29.10.2009

УДК 622.691

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»
С.Г. МАЛІК, інженер, НТУ «ХПІ»

ПАЛИВО З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

Розглянуто перспективи використання і запропоновано технологічну схему одержання біогазу з використанням відходів.

Perspective usage and technological scheme of biogas production with use of waste products have been observed.

Раніше [1] розглянуто перспективи одержання паливного газу з вітчизняної сировини за хімічними технологіями. Разом з тим відомо [2], що крім природного газу, нафти та вугілля паливо можна одержувати з різних органічних продуктів у вигляді біогазу, який утворюється при анаеробному бродінні органічних речовин у присутності бактерій класу метаногенів. Хіміком Х. Деві вперше в біомасі, яка розкладається, знайдено метан. Крім метану до складу біогазу можуть входити двоокис вуглецю, сірководень, аміак, що залежить від вихідного компонентного складу сировини. При відсутності в сировині сірко-азотовмісних компонентів, до складу біогазу входить 55-75 % об. метану, 25-45 % об. двоокису вуглецю з домішками сірководню та водню. Теплотвірна здатність 1 м³ такого газу досягає 20-75 МДж/м³ [3], що еквівалентно 1,4 кВт електроенергії, 0,6 л бензину, 0,85 л етанолу чи 1,7 кг деревини. В оптимальних умовах з 1 м³ реакційного об'єму одержують 1-2 м³ газу, а з 1 т різних видів рослин (листя, солома, трава, хвоя, відходи життєдіяльності тварин, людей і т.п.) можна одержувати 300-630 м³ біогазу з концентрацією метану ≈ 70 %, в тому числі з 1 т відходів рогатих тварин - 200-350 м³ з концентрацією метану ≈ 60 % [4].