

О.І. ПЕРЕДРІЙ

Луцький національний технічний університет

І.В. ЄМЧЕНКО

Львівський університет економіки та торгівлі

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНОГО ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНУ ПІД ЧАС НАГРІВАННЯ

Одним з пріоритетних методів захисту металевих конструкцій, які працюють під впливом високих температур, є використання високотемпературо- та вогнестійких захисних покриттів на основі поліалюмосилоксанів, наповнених оксидами (Al_2O_3 , ZrO_2), силікатними компонентами (каолін, каолінове волокно) та мінералізатором (TiO_2). Методами оптичної мікроскопії досліджено процеси формування структури захисного покриття. Встановлено, що під час нагрівання до температури вище від 573 K проходить термоокиснювальна деструкція поліалюмосилоксану із утворенням армуючого силіційкисневого каркасу, що створює умови для формування температуро- і вогнестійкого шару. Взаємодія між компонентами покриття відбувається за температури вище від 1223 K із утворенням муліту та циркону. Особливий вплив на мікроструктуру захисних покриттів має каолін. Збільшення частки каоліну з 10 до 20 мас. % частково призводить до збільшення кількості частинок мулітосиліманітової фази на 5 – 7 %. Введення до складу вихідної композиції TiO_2 не змінює мікроструктури покриття. Встановлений взаємний вплив оксидних і силікатних наповнювачів захисних покриттів забезпечує можливість спрямованого регулювання їх властивостей у широкому інтервалі температур.

Ключові слова: покриття, поліорганосилоксани, мікроструктура, муліт, циркон, мулітосиліманітова фаза, термоокиснювальна деструкція.

O.I. PEREDRIY

Lutsk National Technical University

I.V. EMCHENKO

Lvov University of Trade and Economics

FORMATION OF PROTECTIVE COATING ON BASED ALUMINOSILOXANE POLYMER

The study of the structure of the formation of protective coatings based on polysiloxane and establishment of the impact of the original composition on the microstructure of the coating. **Methodology.** Microstructure of the coating during its formation was studied by scanning electron microscopy. To determine the temperature structural transformation in the "alumosiloxane - filler" the method of complex thermal analysis was used, the results of which are confirmed by X-ray diffraction studies. The structure of the protective coating was studied by means of infrared spectroscopic research. It is set that for the decision of this problem it is expedient to use appropriate coatings based on filled aluminosiloxane polymer and as fillers - Al_2O_3 , ZrO_2 , kaolin, kaolin fiber and modifier TiO_2 . There have been determined the conformities to law of processes of phase and structural transformations of coatings by heating to a temperature of 1773 K. The process of structure formation of the protective coating was explored with optical microscopy. It is found that heating to a temperature above 573 K leads to the thermal oxidative degradation of aluminosiloxane and forming reinforcing frame. That creates the conditions for the formation of thermal and fire-resistant layer. Interaction between the components of the coating at a temperature above 1223 K happens with the formation of zircon and mullite. Kaolin has a special influence on the microstructure of a protective coating. If the percentage of kaolin increases from 10 to 20 %, the amount of particle mullite-sillimanite phase increases by 5-7 %. The influence of composition on the microstructure of the coatings based on full alupolysiloxane was established. The purposeful control performance property of coatings is possible in a wide temperature range because the influence of oxide and silicate fillers comprising coatings is established.

Keywords: aluminosiloxane polymer, source composition, phase composition, structure, mullite.

Постановка проблеми. Серед відомих матеріалів найбільш перспективними для одержання захисних покриттів є наповнені оксидними і силікатними наповнювачами силіційорганічні сполуки. Їх використання в якості температуро- і вогнестійких захисних покриттів вказує, що оксидно-силікатні матричні композиційні матеріали не окислюються, тому їх можна використовувати для захисту металевих конструкцій, які працюють в умовах широкого температурного інтервалу. Розроблені матеріали за рахунок наявності у складі силіційорганічного зв'язуючого, можуть надавати покриттям специфічних властивостей під час їх формування та експлуатації у процесі високотемпературного нагрівання. Такі матеріали відзначаються не тільки високою температуро- і вогнестійкістю, технологічністю, але і властивістю формуватися у процесі експлуатації без попереднього нагрівання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій підтверджує, що розширення температурного інтервалу експлуатації металевих конструкційних матеріалів обумовлює необхідність розроблення нових видів температуро- і вогнестійких захисних покриттів із прогнозованими властивостями у широкому діапазоні температур. Композиційні захисні покриття на основі силіційорганічних зв'язок, оксидних та силікатних наповнювачів на даний час широко використовуються [1, 2]. Проте такі захисні покриття мають низьку адгезійну міцність у температурному інтервалі термоокисної деструкції зв'язки (573-1173 K) внаслідок значної пористості [3, 4]. Підвищити захисний ефект можливо шляхом введення до складу покриттів додатків, які здатні утворювати скловидну фазу, внаслідок чого у зоні контакту «покриття-підкладка» формується перехідна зона з утворенням евтектичного шару [4]. Тому важливо дослідити процеси формування структури захисного покриття за різних температур та вплив компонентів вихідної композиції на ці процеси.

Мета роботи полягає у дослідженні структури захисного покриття на основі наповненого алюмінію, цирконію, титану оксидами, каоліном та каоліновим волокном поліалюмосилоксану.

Зміну мікроструктури захисного покриття у процесі його формування при нагріванні вивчали методом растрової електронної мікроскопії на мікроскопі TESLA BS-300. Випалені зразки захисного покриття розміром 10×10 мм при відповідній температурі нагрівання напилювали товщиною 20-30 нм у вакуумній камері електропровідною міддю. Після цього проводили сканування його поверхні із фотографуванням найважливіших фрагментів мікроструктури.

Результати досліджень. Вихідні склади композицій для захисних покриттів вибирали із умови одержання за високих температур максимального вмісту температуростійких силікатів алюмінію і цирконію. Склади вихідних композицій наведено у табл. 1.

Таблиця 1

**Склади вихідних композицій для захисних покриттів
на основі наповненого поліалюмосилоксану (КО-978)**

№ складу покриття	Вміст КО-978, мас. %	Вміст наповнювачів, мас. %				
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Каолін	Каолінове волокно	TiO ₂
1	20,0	40,0	35,0	—	5,0	—
2	30,0	30,0	36,5	—	3,5	—
3	40,0	20,0	38,0	—	2,0	—
4	25,0	40,0	10,0	20,0	5,0	—
5	30,0	40,0	11,5	15,0	3,5	—
6	35,0	35,0	18,0	10,0	2,0	—
7	25,0	40,0	14,0	15,0	5,0	1,0
8	30,0	30,0	22,0	12,5	3,5	2,0
9	35,0	25,0	25,0	10,0	2,0	3,0

Утворення первинної композиційної структури полягає в ініційованому механо-хімічному прививанні поліалюмосилоксанів до поверхні мінерального наповнювача із підвищенням фізико-механічних параметрів та температуро- і вогнестійкості.

Як об'єкти випробувань використовували найпоширеніші будівельні матеріали, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання і потребують високотемпературного та вогневого захисту, а саме: вуглецеві конструкційні сталі Ст3кп, Ст5пс.

Процес формування покриттів, як відомо [5], включає такі основні етапи: змочування і розтікання рідини, утворення площі контакту між фазами, виникнення адгезійного зв'язку.

Ефективність захисної дії високотемпературо- та вогнестійких покриттів найбільшою мірою залежить від способу їх формування, умов експлуатації та структури. На умови формування покриття суттєво впливає ступінь підготовки поверхні матеріалу, технологічні властивості вихідної композиції та температурний режим затверднення [6].

Значний вклад у формування комплексу експлуатаційних властивостей захисних покриттів надає плівкоутворювач у вигляді поліалюмосилоксанового лаку за рахунок значних змін, які проходять під час високотемпературного нагрівання.

Поліалюмосилоксан, на відміну від органічних сполук, відрізняється високою термічною стійкістю за рахунок наявності іонізованого на 50 % зв'язку Si—O— (375 кДж/моль). Термоокислювальна деструкція у поліорганосилоксанах спочатку відбувається за місцем бокових зв'язків Si—C з утворенням летких продуктів. Зв'язки Si—O та Si—O—Al, із яких побудований мікроланцюг, не руйнуються, замість двох розірваних ланцюгів Si—C утворюються зв'язки Si—O—Si та Al—O. Плівкоутворювач при цьому тільки частково обвуглюється, але не руйнується.

При нагріванні поліалюмосилоксанового лаку вище температури 1173 К алюмоокисневий залишок переходить у реакційноздатні форми (γ -високотемпературний, χ - і θ -Al₂O₃), які здатні активно реагувати із силіційокисневим залишком із утворенням первинного муліту без участі наповнювача (Al₂O₃).

В умовах реального нагрівання при значному градієнті температур (10...60 град/хв) у захисному шарі може відбуватися швидке випаровування залишків толуолу, що значно впливає на структуру матеріалу. Поверхня захисного покриття є щільною і твердою, а середина знаходиться у в'язкотекучому стані. Тому важливим є вивчення мікроструктури захисних покриттів залежно від їх складу, температури нагрівання, градієнта температур та товщини.

Як видно з рис. 1 а, структура покриття представлена щільно переплетеними частинками оксидного наповнювача різної форми та конфігурації, армованої волокнистими голками каолінового волокна і поліалюмосилоксаном (склад № 1 – 3).

Вміст армуючого каолінового волокна практично не впливає на мікроструктуру покриття при його формуванні. Нагрівання до температури 973 К призводить до збільшення пористості матеріалу та частково до ущільнення міжпористих перегородок (рис. 3.8 б). У структурі захисного покриття присутні мікропори розміром 0,4...18 мкм, які нерівномірно розташовані по товщині.

Із збільшенням температури нагрівання до 1273 К у структурі захисного покриття, за рахунок кінцевого результату термодеструкції поліалюмосилоксану, каоліну, формуються закриті пори, які мають розмір 14 – 16 мкм, що суттєво впливає на захисні властивості покриттів (рис. 1 в).

Мікроструктура захисного покриття при нагріванні до температури 1373 К (рис. 1 г) представлена оплавленим матеріалом, в якому знаходяться голчасті частинки мулітосиліманітової фази, залишки зерен непрореагованого оксидного наповнювача та каолінового волокна. Пори ізольовані та їх розмір знаходиться у межах 8...25 мкм. Подальше нагрівання захисного покриття до температури 1573 К (рис. 1 д) спричиняє часткове ущільнення структури за рахунок взаємодії компонентів наповнювача із силіційкисневим залишком, внаслідок чого утворюються хаотично розташовані по всій поверхні покриття мулітосиліманітова (голчаста) та цирконова (пластинчаста) фази.

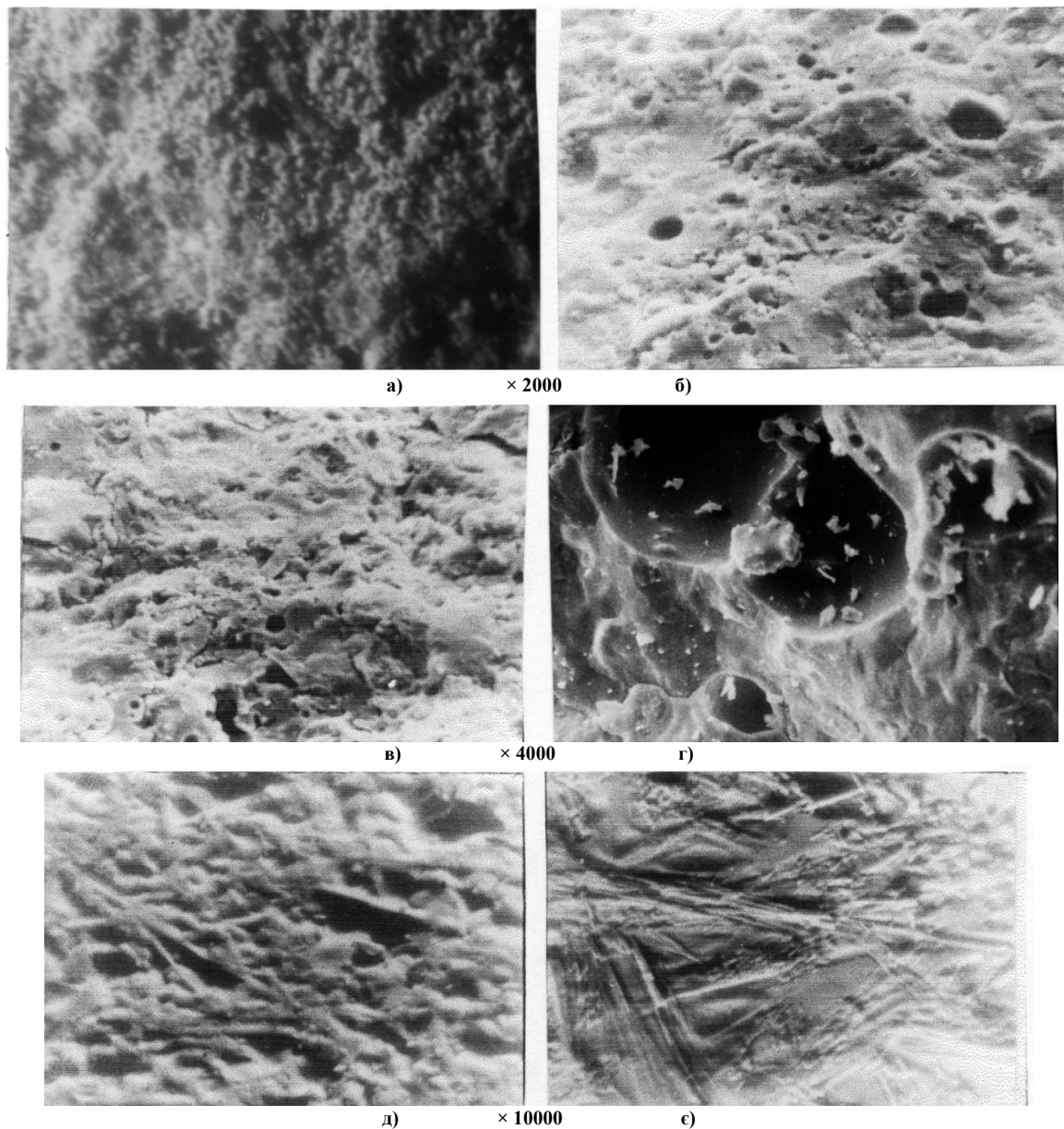


Рис. 1. Зміна мікроструктури захисного покриття (склад № 2) у процесі нагрівання до температури: а – вихідна; б – 973 К; в – 1273 К; г – 1373 К; д – 1573 К; е – 1673 К

При нагріванні до температури 1673 К мікроструктура захисного покриття суттєво змінюється (рис. 1 е). Голчасті кристали муліто-силіманітової та пластинчасті цирконової фази орієнтуються у відповідних напрямках, утворюючи блочно-ритмічну структуру, яка визначає міцнісні властивості матеріалу та його високі температуро- та вогнестійкі показники. Впливу каолінового волокна на мікроструктуру захисного покриття практично не виявлено. Особливий вплив на мікроструктуру захисних покриттів спричиняє введення до їх складу каоліну (склади № 4 ■ 6). Структура вихідного покриття після затвердіння (рис. 2 а) представлена рівномірно розподіленими частинками оксидного, волокнистого та каолінового наповнювача.

Нагрівання до температури 973 К призводить до утворення у складі захисного покриття пор різної конфігурації за рахунок термодеструкції поліалюмосилоксану (розмір пор коливається у межах 0,1...3,0

мкм) (рис. 2 б). Нагрівання до температури 1273 К суттєво змінює мікроструктуру покриття. Його пористість зростає внаслідок повної деструкції поліалюмосилоксану, дегідратації каоліну, а структура основного матеріалу покриття ущільнюється за рахунок зливання окремих частинок. Зерен муліту, який утворився із метакаолініту, практично не виявлено внаслідок його неупорядкованої орієнтації. Первинні пластинки каоліну розпливаються при його термічному обробленні та мають вигляд окремих кубиків розміром 40,0...60,0 нм (рис. 2 в).

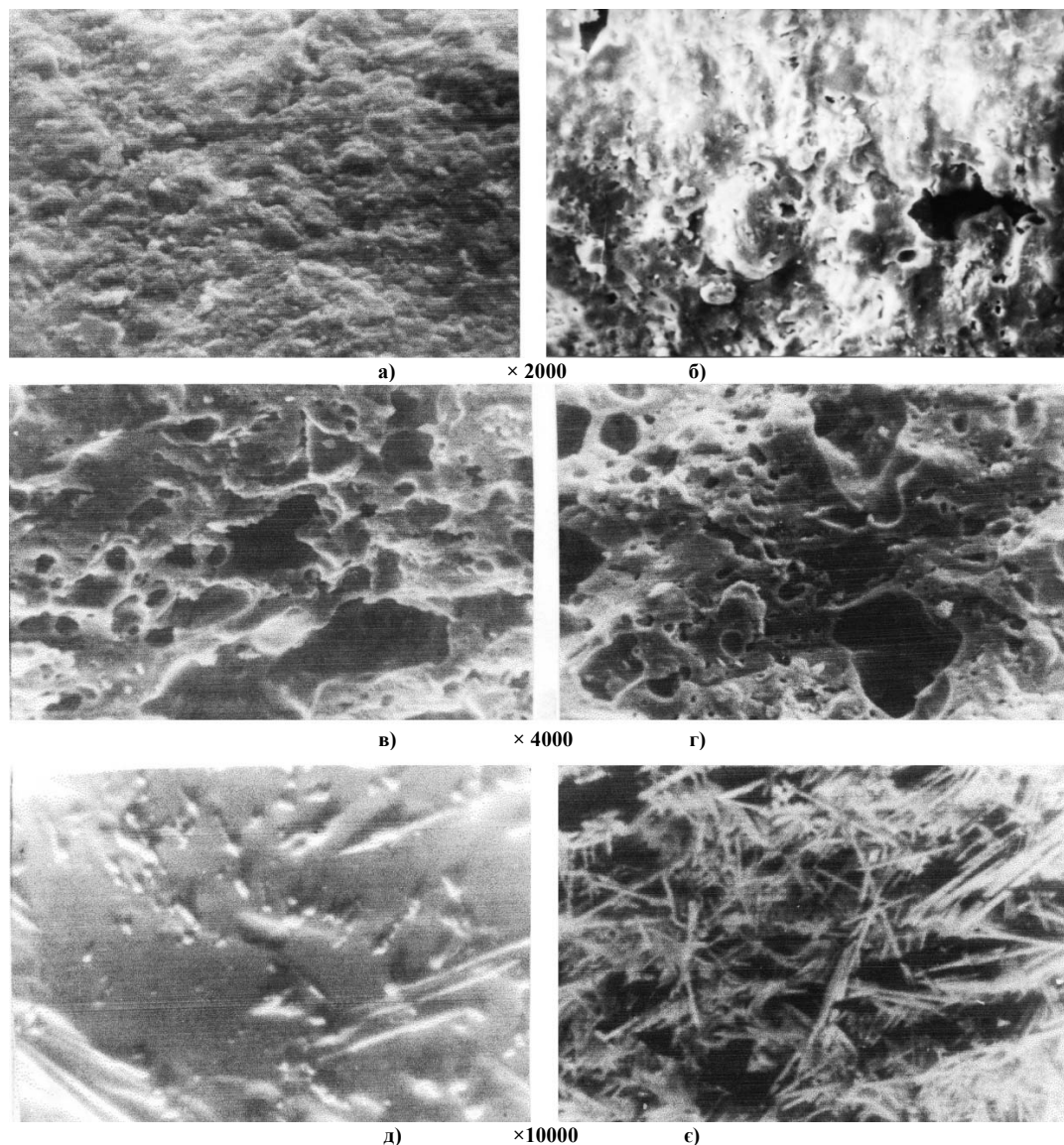


Рис. 2. Зміна мікроструктури захисного покриття (склад № 5) у процесі нагрівання до температури: а – вихідна; б – 973 К; в – 1273 К; г – 1373 К; д – 1573 К; е – 1673 К

Під час нагрівання захисного покриття до температури 1373 К на великій площині спостерігаються частково орієнтовані мулітосиліманітові голки, які знаходяться в основному матеріалі (рис. 2 г), що утворилися із метакаолініту та продуктів термоокиснювальної деструкції поліалюмосилоксану. Структура матеріалу оплавлена, а пори мають чітку конфігурацію різної форми без видимих тріщин та розривів. Структура захисного покриття під час нагрівання до температури 1573 К (рис. 2 д) представлена витягнутими мулітовими голками, хоча структура поверхні містить багато оплавлених частинок. Видозмін пластинчастих частинок каоліну не спостерігається, але внаслідок термооброблення чітко формується блокова структура. Кристали мулітосиліманітової фази, які утворилися із продуктів термодеструкції каоліну та поліалюмосилоксану, мають довільну орієнтацію і розміщуються неупорядковано. Захисні покриття складів № 4 – 6 при нагріванні до температури 1673 К характеризуються поризованою структурою, в якій мулітосиліманітові голки досягають розміру 15...40 мкм, а пластинчасті кристали цирконової фази – 8...20 мкм. Залишки каолінового волокна впровадилися у структуру покриття (рис. 2 е).

Необхідно відзначити, що вміст каоліну впливає на мікроструктуру захисного покриття. Збільшення частки каоліну з 10 до 20 мас. % частково призводить до збільшення кількості частинок мулітосиліманітової фази на 5 – 7 %, але загальна пористість покриття зростає. Введення до складу вихідної композиції додатку TiO_2 (склади № 7 – 9) не змінює мікроструктури покриття після затвердіння (рис. 3 а).

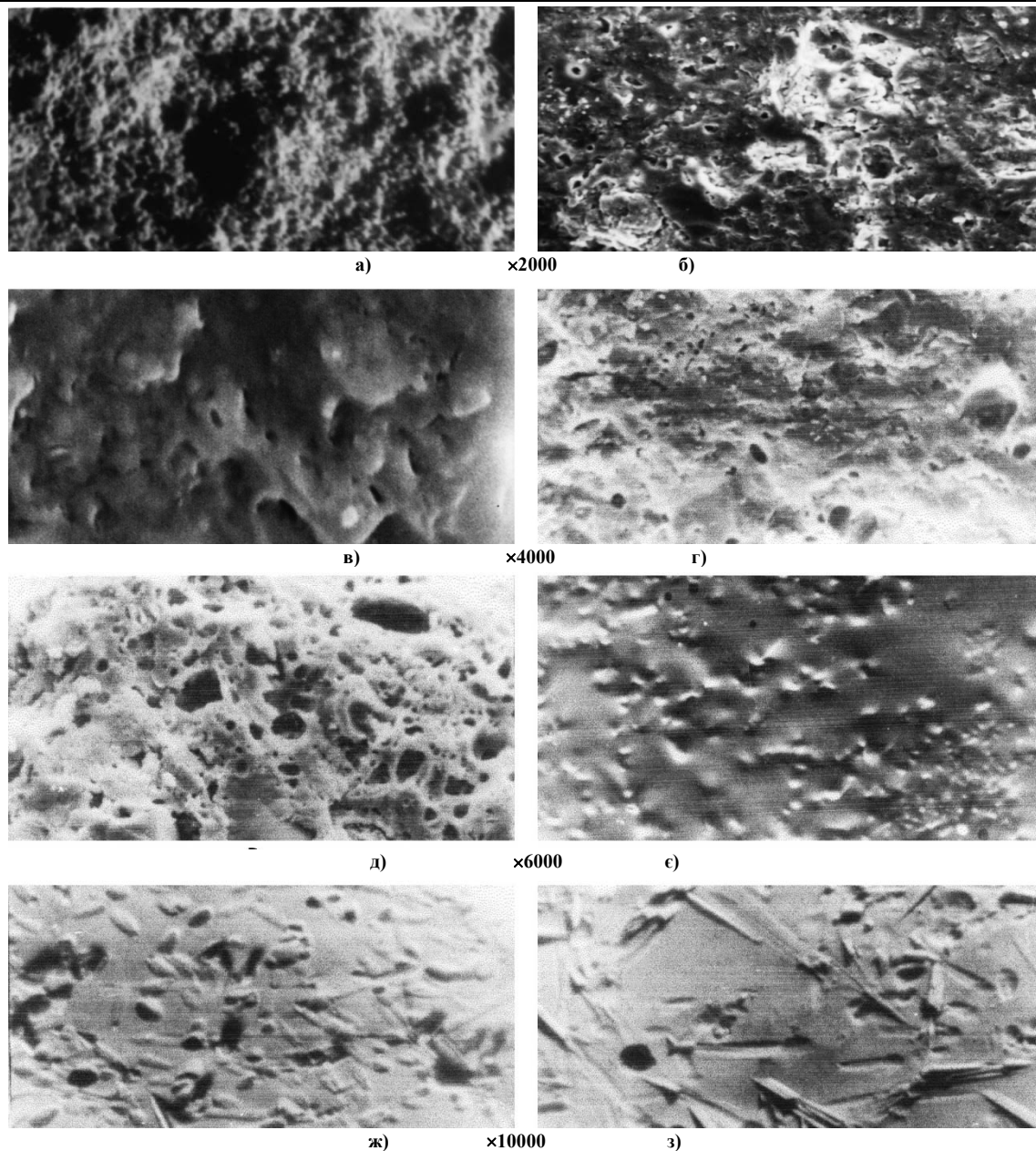


Рис. 3. Зміна мікроструктури захисного покриття (склад № 8) у процесі нагрівання до температури: а – вихідна; б – 873 К; в – 1273 К; г – 1473 К; д – 1523 К; е – 1573 К; ж – 1623 К; з – 1673 К

Нагрівання захисного покриття до температури 873 К призводить, як і у попередніх випадках, до термоокислювальної деструкції поліалюмосилоксану із утворенням пор різного розміру та конфігурації (рис. 3 б).

Підвищення температури нагрівання до 1273 К помітно змінює мікроструктуру захисного покриття внаслідок утворення борозноподібної поверхні, яка має характер безперервних ліній. При нагріванні захисного покриття до температури 1473 (рис. 3 г) у його структурі поряд із голчастими кристалами муліту спостерігаються кристали гексагональної форми. Наявність видовжених голчастих кристалів характерна для первинного муліту, який утворився із метакаолініту, призматично-гексагональних – для вторинного муліту, що є продуктом взаємодії залишку термоокислювальної деструкції поліалюмосилоксану. Частка мулітової фази в мікроструктурі даних складів покриттів порівняно із складами № 1 – 6 є значно вищою.

Нагрівання до температури 1523 К призводить до значного зростання кількості кристалів призматичної форми (муліту), внаслідок мінералізуючої дії TiO_2 , який позитивно впливає на структурні зміни каоліну та процеси взаємодії між силіційкисневим залишком поліалюмосилоксану і алюмінію оксиду (рис. 3 д). У структурі матеріалу спостерігаються пластинчасті кристали цирконової фази. Нерівномірно розташовані частинки наповнювача мають неправильну форму (рис. 3 в).

Мікроструктура захисного покриття за нагрівання до 1573 К (рис. 3 е) вказує на збільшення вмісту пластинчастих кристалів цирконової фази та зменшення вмісту пор, які мають чітко оплавлений характер.

За температури нагрівання 1623 К (рис. 3 ж) кількість голчастих кристалів муліту значно зменшується за рахунок його переходу у вторинний муліт призматичної форми, який набуває впорядкованого вигляду. Пори мають закритий характер та їх частка зменшується.

При нагріванні захисного покриття до температури 1673 К (рис. 3 з) відбувається повна орієнтація кристалів муліту із утворенням ступінчастої структури, у якій хаотично розташовані пластинчасті зерна цирконової фази.

Висновки. В результаті проведених досліджень встановлено: за температури нагрівання вище від 573 К у захисному покритті на основі наповненого поліалюмосилоксану проходить термоокислювальна деструкція плівкоутворювача та розклад каоліну, з якого за температури нагрівання 1223 К утворюється первинний голчастий муліт, за температури вище від 1273 К – призматичні кристали муліту із продуктів деструкції поліалюмосилоксану. За температури нагрівання 1673 К структура покриття складається із щільно переплетених кристалів муліту, пластинчастих – циркону, залишків непрореагованого оксидного наповнювача і пор. Введення каоліну збільшує вміст муліту на 5...7 мас.%, що підвищує температуростійкість покриттів, а введення TiO_2 знижує температуру силікатуутворення на 50...60 К, що є економічно доцільним.

Література

1. Стороженко П.А. Синтез алюмооксанилосиланов и высокочистых алюмосиликатов на их основе / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 2. – С. 210-214.
2. Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе / [П.А. Стороженко и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43. – № 3. – С. 373-382.
3. Ємченко І. В. Процеси взаємодії між компонентами захисних покриттів на основі системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ / Ємченко І. В., Гивлюд М.М., Артеменко В.В., Передрій О.І. // Діагностика, довговічність та реконструкція мостів і будівельних конструкцій : зб. наук. праць. – Вип. 10. – Львів : Каменяр, 2008. – С. 31–39.
4. Исследование структуры керамики / В. В. Красильников // Стекло и керамика. – 2014. – № 1. – С. 17-19.
5. Peredriy O. Filled aluminosiloxane polymer-based coatings thermal stability and heat resistance improvement. URL: <http://www.connection.ebscohost.com/c/articles/95847574>.

Отримана/Received : 23.4.2017 р. Надрукована/Printed : 8.6.2017 р.

Рецензент: д.т.н., проф. Байдакова Л.І.

УДК 677.055

В.В. ЧАБАН, Є.О. КОРОБЧЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

ЗНИЖЕННЯ ДИНАМІЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ ТОВАРОПРИЙОМНОГО МЕХАНІЗМУ ПРИ ПУСКУ КРУГЛОВ'ЯЗАЛЬНОЇ МАШИНИ

Ефективність роботи круглов'язальних машин залежить від динамічних навантажень їх механізмів, зокрема товароприйомного механізму. На основі аналізу динаміки механічних систем з пружними в'язями розроблено алгоритм розрахунку динамічних навантажень, що виникають в товароприйомному механізмі під час пуску круглов'язальної машини. Розглянуто конструкцію привода круглов'язальної машини з пружинами кручення та обгінними муфтами, розташованими на вертикальному приводному валу, що дозволяє знизити динамічні навантаження товароприйомного механізму при пуску. Запропоновано метод вибору раціональних параметрів привода круглов'язальної машини та представлено результати оцінки ефективності його використання. Результати досліджень можуть бути використані при розробці нових моделей круглов'язальних машин.

Ключові слова: круглов'язальна машина, привід круглов'язальної машини, товароприйомний механізм, динамічні навантаження товароприйомного механізму.

V.V. CHABAN, E.A. KOROBCHENKO

Kyiv National University of Technologies and Design

REDUCING OF DYNAMIC CAPACITY OF GOODS RECEIVING MECHANISM AT THE START OF THE CIRCULAR KNITTING MACHINE

The efficiency of the circular knitting machine depends on the dynamic loads of the mechanisms, in particular mechanism of goods receiving. Based on the analysis of dynamics of mechanical systems with elastic ties have developed an algorithm for calculating the dynamic loads encountered in goods receiving mechanism when starting circular knitting machine. Considered drive design circular machine with torsion springs way clutches and arranged on a vertical drive shaft, thereby reducing the dynamic loads during start of goods receiving mechanism. A method for selecting rational parameters of the drive circular knitting machine and the results of evaluation of the effectiveness of its use. The research results can be used to develop new models of circular knitting machines.

Keywords: circular knitting machine, circular knitting machine drive, goods receiving mechanism, dynamic capacity of goods receiving mechanism.

Одним із факторів, що знижують ефективність роботи механічних систем, в тому числі і круглов'язальних машин, є динамічні навантаження, що виникають під час несталої роботи їх роботи