

М.М. Гивлюд, д-р техн. наук, професор, В.Б. Лоїк, С.Я. Вовк, О.В. Хлевной (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ТЕМПЕРАТУРОСТІЙКІ ВОГНЕЗАХИСНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНІВ

Стаття присвячена технології одержання температуро- та вогнезахисних речовин муліто-цирконового складу для підвищення довговічності хромонікелевих сплавів. Обґрунтовано вибір вихідних компонентів для захисних покриттів, встановлені закономірності процесів структуро- та фазоутворення у покриттях при нагріванні до температури 873 К. Досліджено вплив додатків на процеси формування захисних покриттів та їх властивості. Визначено основні експлуатаційні властивості захисних покриттів при нагріванні до 1673 К та можливість їх регулювання шляхом уведення до складу вихідних композицій додатків.

Ключові слова: поліорганосилоксани, захисні покриття, додатки, структура, межа контакту «покриття-підкладка», довговічність

Постановка проблеми. Задача вогнезахисту металевих конструкцій полягає у створенні на їх поверхні теплоізолюючих щільних екранів із низькою температуропровідністю, які здатні витримувати високі температури та ізолювати поверхню матеріалу від прямої дії агресивних чинників. Такі речовини дозволяють зменшити та сповільнити прогрівання металів і розвиток пластичних деформацій, що значно збільшує реальну межу температуростійкості і вогнестійкості та зберігає експлуатаційні властивості за дії високих температур протягом заданого періоду часу.

Найпростіші високотемпературні і вогнезахисті речовини на основі неорганічних в'язучих матеріалів містять у своєму складі зв'язану воду, яка під час нагрівання випаровується і блокує перенос тепла до захищеної поверхні. В якості зв'язки використовують натрієве рідке скло, портландцемент, глиноземистий цемент, фосфатні і алюмосилікатні в'язучі. Однак вказані покриття через низьку атмосферостійкість є недовговічними та високовартісними.

Аналіз останніх досліджень та публікацій показав, що питання температуро- та вогнестійкості температуростійких вогнезахисних речовин до дії корозійних чинників вивчено ще недостатньою мірою. На даний час перспективними є речовини на основі силіційорганічних зв'язок.

Відомо [1-3], що у процесі термоокисної деструкції проходять реакції окиснення органічних радикалів зв'язки, їх деполаризація та ряд структуроутворення. Оксиген безпосередньо діє тільки на органічні радикали, тому стійкість таких матеріалів до дії високих температур визначається їх будовою.

Наявність сполук, які у полімерному ланцюзі замість атомів Карбону містять атоми інших елементів, зокрема Силіцію, може значно підвищувати термічні властивості матеріалів. Такими сполуками є поліорганосилоксани. Кінцевим продуктом термоокисної деструкції: поліорганосилоксанів є полімер $(\text{SiO}_2)_n$ з вірогідним вмістом оксиду елемента, який надає матеріалу певну міцність [4]. Неорганічний полімер, наявний у складі матеріалу, при нагріванні може служити каркасом у формуванні температуростійких вогнезахисних речовин.

Відомі синтезовані полімери [5], в основному ланцюзі яких поруч з атомом Силіцію і Оксигену містяться періодичні включення атомів металу. Незначний вміст даних металів різко змінює властивості силіційорганічних сполук за рахунок збільшення мінеральної частини.

Поліорганосилоксани характеризуються високою термічною стійкістю [5, 6]. Вони застосовуються для виготовлення пластмас, які можуть ефективно працювати при нагріванні до температури 573 К [7]. При термічному розкладанні у них зберігається зв'язок Si-O-Al. Нагрівання до температури вище від 523 К характеризується обміном фенільних і алкільних груп між Al і Силіцієм.

Органосилікатні речовини є продуктами фізико-механічних і теплових процесів, які проходять у системі «поліорганосилоксан-силікат-оксид». Тому матеріали на силіційорганічній

зв'язці із силікатними і оксидними наповнювачами називають органосилікатними. Їх важливою особливістю є низька температура формування (до 573 К) і здатність до короткотривалого захисту за нагрівання до температури 3273 К, що досягається за рахунок утворення у матеріалі покриття єдиної просторової структури з високоміцними силосан-силікатними, силосан-оксидними і металосилосановими зв'язками [7, 8].

Важлива роль у підвищенні термостабільності покриттів належить наповнювачам, а саме оксидам. Залежно від його хімічної природи, початок деструкції у системі «полімер-силікат-оксид» зміщується в область високих температур, або розширюється інтервал деструкції. За температури нагрівання вище від 973 К стійкість захисних покриттів визначається властивостями висококремнеземистої склокераміки, в яку переходить органосилікатний матеріал. Властивості покриттів цілком залежать від процесів структурної перебудови (аморфізація з подальшим утворенням нових фаз і їх перекристалізацією). За температур вище від 1473-1573 К матеріал може плавитися і покриття перетворюється на склоподібну масу. Підвищити адгезійну здатність, термостійкість, знизити пористість органосилікатних покриттів можна шляхом введення до складу вихідних матеріалів скловидних додатків [9], оксидів змінної валентності, попередньої підготовки поверхні підкладки.

Основні переваги органосилікатних і органооксидних покриттів – еластичність, високі показники електроізоляційних, теплоізоляційних властивостей, вологостійкість, гідрофобність, адгезія, простота і загальна доступність технології нанесення, довготривалість теплостійкості за температур нагрівання до 773 К. За вищих температур експлуатації проходить руйнування органічної складової і роль зв'язки переходить до силіційкисневого каркасу, а покриття стає пористим, що значно погіршує його експлуатаційні властивості.

Мета роботи полягає у встановленні можливості одержання температуростійких вогнезахисних речовин на основі наповнених поліорганосилосанів.

Експериментальна частина. Як вихідні компоненти для одержання вогнезахисних речовин використано поліорганосилосановий лак КО-08 (зв'язка), алюмінію і цирконію (IV) оксиди (наповнювач), мангану (II) і титану (IV) оксиди (мінералізатор).

Мінеральні наповнювачі – баделеїт та технічний глинозем – обирали з врахуванням стійкості до дії високих температур, сумісності з силіційорганічними зв'язками, здатності взаємодіяти з кремнеземом зв'язки при нагріванні та утворювати вогнетривкі силікатні фази. Процеси спікання, фазо- та структуроутворення у вихідній композиції речовини на основі поліорганосилосанів наповнених оксидами Al_2O_3 і ZrO_2 , інтенсифікувались модифікуючими додатками оксидного типу різної функціональної дії (MnO , TiO_2).

Процеси спікання, фазо- та структуроутворення у покриттях за нагрівання вивчали за допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу (диференціально-термічного, рентгенофазового, електронно-мікроскопічного, інфрачервоної спектроскопії).

Адгезійну міцність покриттів до підкладки визначали методом двох циліндрів, шляхом одночасного відривання плівки покриття, що їх зв'язувала, на розривній машині МР-0-05. Дослідження межі «покриття-підкладка» проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на базі растрового мікроскопу електронного мікроаналізатора РЕММА-102-02. Дифузії елементів покриття у підкладку і навпаки досліджували за допомогою рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу на електронному мікроскопі «Same-backs». Жаростійкість визначали згідно із ГОСТ 6130-70 за глибиною проникнення корозії, вираженої у мм за рік за відповідних умов (температура і тривалість досліджень). Якість покриттів і ефективність їх захисної дії, крім зазначених вище методів, оцінювали візуально.

Результати досліджень та їх обговорення. Заміна у модельній системі Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 силіцію (IV) оксиду на силіційорганічну зв'язку дає змогу покращити технологічність нанесення захисних речовин, але характеризується появою за нагрівання додаткової стадії термоокисної деструкції зв'язки в температурному інтервалі 873-1373 К з утворенням слабозакристалізованого кремнезему різних модифікацій (рис. 1).

Вибір складів захисних покриттів проводили за умови, що оптимальним є композиції з мінімально можливим вмістом кремнезему після термоокисної деструкції поліорганосилоксанів, тобто дещо нижчим від стехіометричного складу муліту і циркону. Збільшення вмісту кремнезему разом із інтенсифікацією кристалізації нових фаз (муліту і циркону) при нагріванні призводить до утворення (3-кристобаліту, який значно погіршує захисні властивості покриттів.

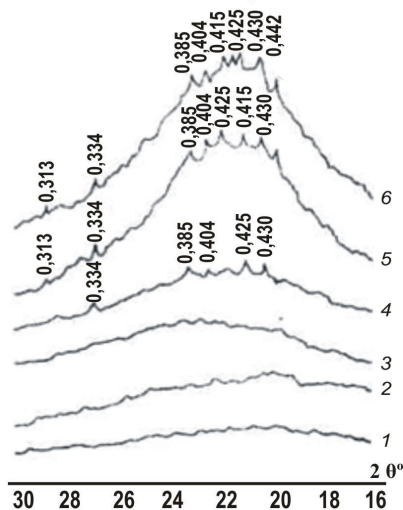


Рис. 1. Фазовий склад продуктів термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану за нагрівання до:

1 – вихідного; 2 – 473 К; 3 – 773 К; 4 – 873 К; 5 – 1073 К; 6 – 1373 К

Методами інфрачервоної спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено зміну фазового складу вихідної композиції із підвищенням температури. За температури 1273 К у покритті утворюється силіманіт, який при подальшому насиченні AlO_4 групами переходить у муліт. За нагрівання до 1673 К кристалізується фаза циркону як результат взаємодії ZrO_2 із силоксановими групами. В інтервалі температур 1473-1673 К спостерігається незначна кількість а-кристобаліту як наслідок кристалізації непрореагованих силіційкисневих груп зв'язки. За температури 1873 К фазовий склад представлений мулітом та цирконом, непрореагованими зернами корунду та моноклінного ZrO_2 , а-кристобаліт повністю відсутній.

Згідно із даними електронно-мікроскопічного дослідження, мікроструктура покриття за температури 1873 К представлена переплетеною сіткою муліту та циркону, непрореагованими зернами корунду та моноклінного ZrO_2 , будь-які модифікації кремнезему відсутні.

Покриття в процесі нагрівання змінюється від органосилікатного до оксидного і далі до оксидно-силікатного. Деструкція силіційорганічної зв'язки призводить до значного збільшення відкритої пористості покриттів в інтервалі температур 873-1173 К, що негативно впливає на їх захисні властивості. Встановлено, що для інтенсифікації процесу спікання, запобіганню утворення пор і тріщин у структурі матеріалу доцільно вводити до складу вихідних композицій модифікуючі добавки.

Додатки впливають як на температурний інтервал термоокисної деструкції зв'язки, так і на процеси взаємодії між компонентами під час нагрівання і формування структури захисних покриттів.

За даними диференціально-термічного аналізу при додаванні до складу вихідної композиції сповільнюючого додатку TiO_2 (2 мас.%), процеси деструкції силіційорганічної зв'язки зміщуються у бік вищих температур (на 100-150 градусів), – завдяки створенню нових зв'язків між окремими структурними фрагментами. Методами інфрачервоної спектроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено, що додаток TiO_2 впливає на фазовий склад та мікроструктуру

покривів. За даними електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктура такого покриття щільнішою; з меншою кількістю пор і тріщин.

Для покращення мікроструктури та фазового складу із одночасним збереженням вогнетривких властивостей покриття до складу вихідної композиції доцільно вводити мінералізуючий додаток MnO (3 мас.%). MnO утворює тверді розчини впровадження з алюмінію оксидом, а особливо інтенсивно з цирконію (IV) оксидом. При цьому структура оксидів-наповнювачів стає більш пухкою, збільшується їх дефектність, як наслідок процеси цирконо- і мулітоутворення відбуваються за температур нижчих на 150-200 градусів, а їх кількісний вихід буде значно більшим. Перебіг зазначених процесів підтверджується комплексом методів фізико-хімічного аналізу. За даними електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктура такого покриття характеризується високою щільністю внаслідок інтенсифікації процесів фазоутворення в області термоокисної деструкції зв'язки та збільшення кількості кристалів муліту і циркону порівняно із покриттям без додатку.

Покриття товщиною 300-400 мкм наносили на підкладку методом занурення. При формуванні покриття відбуваються процеси змочування і розтікання суспензії, утворення площі контакту між фазами та виникнення адгезійного зв'язку.

Адгезійна міцність покриття до підкладки зумовлена фізико-хімічними процесами, які відбуваються як у захисному шарі, так і у зоні контакту у температурному інтервалі 573-673 К і має екстремальний характер з максимумом за 473...673 К (5,1-6,1 МПа) і мінімумом за 1273-1373 К (3,7-3,9 МПа). Зменшення адгезійної міцності зумовлено утворенням пор при термоокисній деструкції силіційорганічної зв'язки, модифікаційними перетвореннями алюмінію, цирконію (IV), силіцію (IV) оксидів, внаслідок чого покриття являє собою пухку плівку слабозв'язаних між собою оксидів. Подальше нагрівання до 1673 К приводить до збільшення адгезійної міцності покриттів внаслідок утворення у структурі муліту, циркону, зменшення пористості, що підтверджує попередні результати досліджень.

Встановлено, що в результаті контактної взаємодії за високих температур на межі розділу «покриття-підкладка» можуть виникати нові фази і сполуки, які, утворюють перехідні шари. За даними рентгеноспектрального електроннозондового мікроаналізу розподіл деяких елементів у перехідному шарі свідчить про дифузійний характер цього процесу.

Криві розподілу елементів проходять у напрямі вирівнювання концентрацій у системі «покриття-підкладка» для хромонікелевого сплаву ХН78Т. Одержані результати щодо визначення наявності проміжного шару між покриттям та підкладкою підтверджують дані електронно-мікроскопічного аналізу (рис. 2).

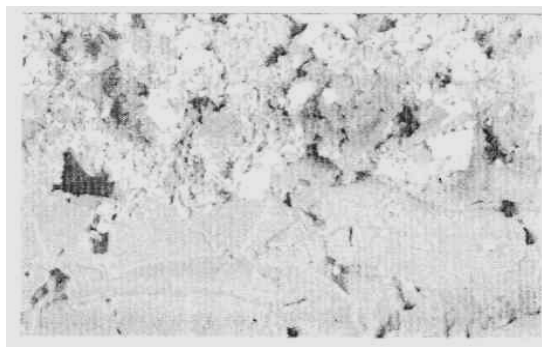


Рис. 2. Структура перехідного шару на межі контакту «покриття-сплав ХН78Т» (500)

Покриття на основі розроблених складів характеризуються високими антикорозійними властивостями та жаростійкістю. Глибина корозії для конструкційних матеріалів з покриттями за температури експлуатації 1473 К становить 3,2-3,8 мм/рік. Максимальним захисним

ефектом відзначаються покриття з додатком MnO , що зумовлено наявністю в їх складі більшої частки кристалічних фаз та їх вищої щільності.

Висновки. Практичні результати досліджень зводяться до того, що:

1. Оптимальними є склади захисних покриттів на основі поліорганосилоксанів наповнених оксидами Al_2O_3 і ZrO_2 з врахуванням вимог їх стійкості до дії високих температур і корозійних газових середовищ з мінімально можливим вмістом силіцію (IV) оксиду після термоокисної деструкції зв'язки.

2. Одержання покриттів з високооднорідною, стабільною структурою і оптимальним комплексом фізико-хімічних властивостей у широкому інтервалі температур можливе шляхом механохімічного оброблення вихідних композицій у кульових млинах тривалістю 150 годин.

3. Нагрівання вихідних композицій на основі поліорганосилоксанів, наповнених технічним глиноземом та баделейтом, супроводжується взаємодією оксидного наповнювача із кремнеземом силіційорганічної зв'язки з утворенням за температури вище від 1473 К муліту та вище від 1673 К – циркону. Структура покриттів за температури 1873 К представлена пластинчастими кристалами циркону, частково непрореагованими зернами корунду та моноклінного ZrO_2 .

4. Розроблені склади вогнезахисних речовин характеризуються високими захисними властивостями та можуть бути використані для підвищення довговічності хромонікелевих сплавів, які працюють в умовах високих температур та дії вогню.

Список літератури:

1. Шарафиев Р. Г. Огнезащитные покрытия металлических конструкций / Р.Г. Шарафиев, Ф.Н. Сулейманов, И.Р. Сулейманов // Интеллектика. Логистика. Системология: сборник научных трудов ЧНЦ РАЕН. – 2003. – Вып. 10. – С 103-111.

2. Plaques de platre // Face risque. – 2003. – № 396. - P. 46.

3. Полифункциональные элементоорганические покрытия / [под общ. ред. А. А. Пашенко]. К. : Вища школа, 1987. – 198 с.

4. Кротиков В.А. Эффективность применения элементоорганических соединений в технологии керамики и огнеупоров : матер. работ 2 съезда Рос. керам. общества В.А. Кротиков. Санкт-Петербург, 2000. – С. 38.

5. 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 .

6. Процеси взаємодії між компонентами захисних покриттів на основі системи $AbOs-ZrCb-SiCb$ / Ємченко І.В., Гивлюд М.М., Артеменко В.В., Передрій О.І. // Діагностика, довговічність та реконструкція мостів і будівельних конструкцій. 36. наук, праць. – Вип. 10. – Львів; Каменяр, 2008, – С. 31-39

7. Гивлюд М. М. Дослідження впливу фазового складу на термо- і жаростійкість наповнених силіційелементорганічних захисних покриттів / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2007. – № 4 (56). – С. 115-120.

Н.Н. Гивлюд, д-р техн. наук, професор, В.Б. Лоик, С.Я. Вовк, А.В. Хлевной, (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

ТЕМПЕРАТУРОСТОЙКИЕ СИЛИКАТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

Статья посвящена технологии получения температуро- и огнестойких покрытий муллитоциркониевого состава для повышения долговечности хромоникелевых сплавов. Обоснован выбор исходных компонентов для защитных покрытий, установлены закономерности процессов структуро- и фазообразования в покрытиях при нагревании до температуры 1873 К. Ис-

ледовано влияние добавок на процессы формирования защитных покрытий и их свойства. Определены основные эксплуатационные свойства защитных покрытий при нагревании до 1673 К и возможность их регулирования путем введения в состав исходных композиций добавок.

Ключевые слова: полиорганосилоксаны, защитные покрытия, добавки, структура, граница контакта «покрытие-подкладка», долговечность

*M.M. Gyvlyud, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, V.B. Loyik, S.Ya. Vovk ,
O.V. Khlevnoy, (Lviv State University of Vital Activity Safety)*

TEMPERATURE-RESISTANT SILICATE COATING FOR METALS AND ALLOYS ON THE BASIS OF GAP-FILLED POLYORGANICSILOXANES

The article deals with technology receipt of temperature-resistant and fireproof composite coverages for the increase of brightness longevity. Components choice for sheeting is defined, the law of structure-forming processes in coverages at the temperature 1873 K are set. The influence of additions on the sheeting forming processes and their properties is explored. The main exploitation properties of the sheeting at the 1673 K temperature are determined.

Key words: polyorganicsiloxanes, coating, additions, structure, limit of contact «coverage-lining», longevity

