

*М.М. Гивлюд, д-р техн. наук, професор, О.І. Башинський канд. техн. наук, С.Я. Вовк
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ТЕМПЕРАТУРОСТІЙКІ СИЛКАТНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНОГО ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАНУ

Стаття присвячена технології отримання температуро- та вогнезахисних покриттів муліто-цирконового складу для збільшення терміну працездатності хромонікелевих сплавів. Обґрунтовано вибір вихідних компонентів для захисних покриттів, встановлені закономірності процесів структуро- та фазоутворення у покриттях при нагріванні до температури 1873 К. Вивчено вплив добавок 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 добавок.

Ключові слова: захисні покриття, поліметилфенілсилоксан, структура, межа контакту «покриття-підклад», довговічність, адгезія.

Постановка проблеми. Задача високотемпературного та вогневого захисту металевих конструкцій та сплавів полягає у створенні на їх поверхні теплоізолюючих щільних екранів з низькою температуропровідністю, які здатні витримувати високі температури і ізолювати поверхню матеріалу від дії полум'я та високих температур.

Такі покриття дозволяють зменшити та сповільнити прогрівання металу та сплавів і розвиток пластичних деформацій, що значно збільшує реальну, межу температуростійкості і вогнестійкості та зберігає експлуатаційні властивості при дії високих температур протягом заданого часу.

Спосіб високотемпературного захисту конструкції вибирають виходячи з техніко-економічного аналізу та враховуючи такі фактори: відповідний рівень температуростійкості, тип конструкції, умови експлуатації конструкції, ступінь агресивності навколишнього середовища, працездатність під час нанесення покриття.

Високотемпературний захист конструкцій жорсткими екранами: вогнестійкими листами, плитами, панелями тощо та личкуванням крім захисту надає ще й декоративної привабливості. Це зокрема: вермикулітові, мінераловатні і оксидмагнієві вогнетривкі листи і плити, а також обмазки на їх основі. Недоліком цих матеріалів є складність монтажу, велика товщина покриття, що призводить до значних витрат матеріалів.

Найпростіші високотемпературні і вогнезахисні засоби на основі неорганічних в'язучих матеріалів містять зв'язану воду, яка при нагріванні випаровується і блокує перенос тепла до захищеної поверхні, яка захищається. В якості зв'язки використовують натрієве рідке скло, портландцемент, глиноземистий цемент, фосфатні і алюмосилкатні в'язучі. Як температуро- і термостійкі наповнювачі для захисних покриттів використовують спучений перліт і вермикуліт, керамзит, а також мінеральні, базальтові, каолінові, кремнеземисті та кварцові волокна. Ці покриття є дорогими, а через низьку атмосферостійкість ще недовговічними.

Аналіз останніх досліджень та публікацій показав, що питання температуро- та вогнестійкості захисних покриттів під дією корозійних факторів вивчене не достатньо. На сьогодні час перспективними є покриття на основі силіційорганічних зв'язок.

Відомо [1-3], що у процесі термоокисної деструкції перебігають реакції окиснення органічних радикалів зв'язки, їх деполіаризація та 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, а саме 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 ма-

теріалам певної міцності [4]. Наявність неорганічного полімеру у складі матеріалу при нагріванні може служити каркасом у формуванні захисного покриття.

Синтезовані полімери [5], в основному ланцюзі яких поруч з атомом Силіцію і Оксигену містяться періодичні включення атомів металу, незначний вміст яких різко змінює властивості силіційорганічних сполук завдяки збільшенню мінеральної частини.

Поліорганосилоксани характеризуються високою термічною стійкістю [5-6], яка переважає термостійкість силіційорганічних полімерів. Серед поліорганосилоксанів виділяють полімери, ланцюги молекул яких побудовані з атомів Силіцію, Оксигену і Алюмінію. Вони застосовуються для виготовлення пластмас, які можуть ефективно працювати при нагріванні до температури 573 К. При термічному розкладанні у них зберігається зв'язок Si-O-Al. Нагрівання до температури понад 523 К характеризується обміном фенільних і алкідних груп між Al і Si.

Органосилікатні покриття (ОСП) – продукти фізико-механічних і теплових процесів, які перебігають в системах «поліорганосилоксан-силікат-оксид». Важливою особливістю органосилікатних покриттів є низька температура формування (до 573 К) і здатність виконувати захисні функції короткочасно при нагріванні до температури 3273 К, що досягається утворенням в матеріалі покриття єдиної просторової структури з високоміцними силоксансилікатними, силоксан-оксидними і металосилоксановими зв'язками [7-8].

Важлива роль у підвищенні термостабільності покриттів належить наповнювачам, а саме оксидам. Залежно від хімічної природи відбувається зміщення початку деструкції у системі «полімер-силікат-оксид» в область високих температур або розширення інтервалу деструкції. За температур понад 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 понад 1473-1573 К матеріал може плавитися і покриття перетворюється на склоподібну масу. Підвищення адгезійної здатності, термостійкості, зниження пористості ОСП реалізовані шляхом уведення до складу вихідних матеріалів склоподібних добавок [9], оксидів змінної валентності, попередньої підготовки поверхні підкладки.

Основними переваги органосилікатних і органооксидних покриттів є високі показники теплоізоляційності, еластичності, електроізоляційності, вологостійкості, гідрофобності, адгезії, простота і загальна доступність технології нанесення, довготривала теплостійкість за температур до 773 К. За вищих температур руйнується органічна складова і роль зв'язки переходить до силіційкисневого каркаса, а покриття стає пористим, що значно знижує його експлуатаційні показники.

Мета роботи полягає у встановленні можливості отримання температуростійких захисних покриттів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану.

Експериментальна частина. У якості вихідних компонентів для отримання захисних покриттів використано поліметилфенілсилоксановий лак КО-08 (зв'язка) та алюмінію, цирконію (IV) оксиди (наповнювач) і мангану (II), титану (IV) оксиди (мінералізатор).

З урахуванням стійкості до дії високих температур, сумісності з силіційорганічними зв'язками, здатності взаємодіяти з кремнеземом зв'язки при нагріванні та утворювати вогнетривкі силікатні фази, вибрано мінеральні наповнювачі - баделеїт та технічний глинозем. Процеси спікання, фазо- та структуроутворення в вихідній композиції покриття, на основі поліметилфенілсилоксану, наповненого оксидами AlO_3 і ZrO_2 , інтенсифікувались модифікуючими добавками оксидного типу різної функціональної дії (MnO , TiO_2).

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

Адгезійну міцність покриттів до підкладу визначали методом двох циліндрів, шляхом одночасного відривання плівки покриття, що їх зв'язувала, на розривальній машині МР-0-05.

Дослідження межі "покриття-підклад" проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на базі растрового мікроскопа електронного мікроаналізатора РЕММА-102-02. Дифузію елементів покриття в підклад і навпаки досліджували за допомогою рентгеноспектрального електронно-зондового мікроаналізу на електронному мікроскопі "Самеbacks". Жаростійкість визначали за ГОСТ 6130-70, глибиною проникнення корозії, вираженою 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 та їх обговорення. Заміна в модельній системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ силіцію (IV) оксиду на силіційорганічну зв'язку, а саме поліметилфенілсилоксан, дає змогу покращити технологічність нанесення захисних покриттів, але характеризується появою за нагрівання додаткової стадії термоокисної деструкції зв'язки в інтервалі температури 873-1373 К утворенням слабозакристалізованого кремнезему різних модифікацій (рис. 1).

Вибір складів захисних покриттів проводили за умови, що оптимальними є композиції з мінімально можливим вмістом кремнезему після термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану, 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 р-кристобаліту, який значно погіршує захисні властивості покриттів.

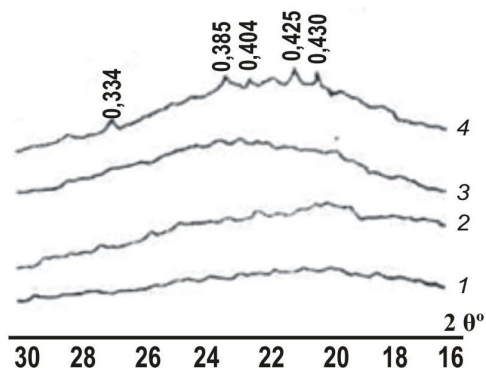


Рис. 1. Фазовий склад продуктів термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану у процесі нагрівання:

1 – вихідного; 2 – 413 К; 3 – 713 К; 4 – 873 К.

Методами інфрачервоної спектроскопії та рентгенофазового аналізу досліджено зміну фазового складу вихідної композиції із підвищенням температури. За 1273 К в покритті утворюється силіманіт, який при подальшому насиченні AlO_4 групами переходить в муліт. За 1273 К кристалізується фаза циркону як результат взаємодії ZrO_2 з силоксановими групами. В інтервалі температур 1473-1673 К спостерігається незначна кількість α -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 , α -кристобаліт повністю відсутній.

Згідно з даними електронно-мікроскопічного дослідження, мікроструктура покриття за температури 1873 К подана 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 значно збільшує відкриту пористість покриттів в інтервалі температур 873-1173 К, що знижує їхні захисні властивості. Встановлено, що для інтенсифікації процесу спікання, запобігання утворенню пор і тріщин в структурі матеріалу до вихідної композиції покриття необхідно вводити модифікуючі добавки, які 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 введенні до вихідної композиції сповільнюючої добавки TiO_2 (2 мас.%), процеси деструкції силіційорганічної зв'язки зміщуються в область 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 покриття. За даними електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктура такого покриття є щільнішою, з меншою кількістю пор і тріщин. Для покращення мікроструктури та фазового складу із одночасним збереженням вогнетривких властивостей покриття до вихідної композиції необхідно вводити мінералізуючу добавку MnO в кількості 3 мас.%. MnO утворює тверді розчини впровадження з алюмінію оксидом, а особливо інтенсивно з цирконію (IV) оксидом. При цьому структура оксидів-наповнювачів стає більш розрихленою, збільшується їх дефектність, як наслідок процеси цирконо – і мулітоутворення відбуваються за температур нижчих на 150-200 °С а їх кількісний вихід буде значно більшим. Перебіг вказаних процесів підтверджується комплексом методів фізико-хімічного аналізу. За даними електронно-мікроскопічного дослідження мікроструктура такого покриття порівняно з покриттям без добавки характеризується як висока, завдяки інтенсифікації процесів фазоутворення в області термоокисної деструкції зв'язки та збільшенням кількості кристалів муліту і циркону.

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

Адгезійна міцність покриття до підкладу зумовлена фізико-хімічними процесами, які відбуваються як в захисному шарі, так і в зоні контакту, в інтервалі температур 373-1673 К і має екстремальний характер з максимумом за 473-673К 5,2,6,1 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, в результаті чого покриття являє собою пухку плівку слабозв'язаних між собою оксидів. Подальше нагрівання до 1673 К збільшує адгезійну міцність покриттів внаслідок утворення в структурі муліту, циркону, зменшення пористості, що підтверджує попередні результати досліджень.

Встановлено, що в результаті контактної взаємодії за високих температур на межі розділу «підклад-покриття» 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 (рис. 2). Криві розподілу елементів ідуть в напрямку вирівнювання концентрацій у системі «підклад-покриття» для хромопідкладу ХН78Т. Наявність проміжного шару між покриттям та підкладкою підтверджують дані електронно-мікроскопічного аналізу (рис.3).

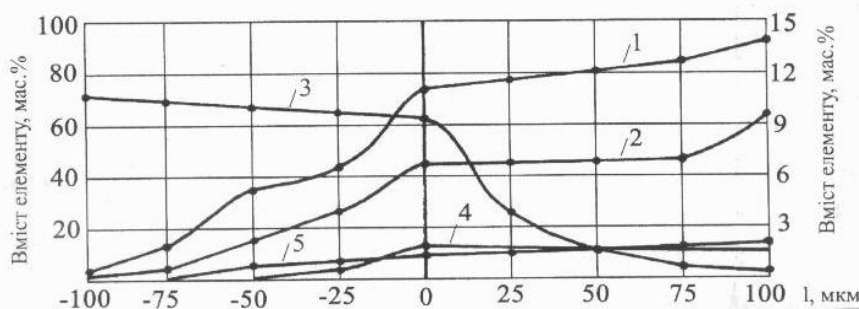


Рис. 2. Концентраційні криві розподілу елементів на межі контакту «покриття-підкладка» за температури 1673 К:
1–Al; 2–Zr; 3–Ni; 4–Mn; 5–Ti.



Рис.3. Структура перехідного шару на межі контакту покриття-сплав XH78T (x500)

Запропоновані покриття 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 захисний ефект володіють 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. Отримано оптимальні склади захисних покриттів на основі поліметилфенілсилоксанів, наповнених алюмінію і цирконію (IV) оксидами 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. Нагрівання вихідної композиції на основі поліметилфенілсилоксану наповненого технічним глиноземом та бадделейтом, супроводжується взаємодією оксидного наповнювача із кремнеземом силіційорганічної зв'язки з утворенням при нагріванні понад 1473 К муліту та вище 1673 К циркону. Структура покриттів за температури 1873 К представлена пластинчастими кристалами циркону, частково непрореагованими зернами корунду та моноклінного ZrO₂;

3. Запропоновані склади захисних покриттів мають високі захисні властивості та можуть бути використані для збільшення вогнестійкості та довговічності хромонікелевих сплавів, які працюють в умовах високих температур та дії вогню.

Список літератури:

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

2. **Plaguet de platre** // Face risqe/ – 2003/ – №396 – P/46/.

3. **Полифункциональные** элементоорганические покрытия / [Под общ. ред. А.А. Пашенко]. – К.: Вища школа, 1977 – 198с;

4. **Кротиков В.А.** Эффективность применения элементоорганических соединений в технологии керамики и огнеупоров: матер. 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, – №6156/. – С.71-74;

6. **Процеси** взаємодії між компонентами захисних покриттів на основі системи Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ / І.В. Ємченко, М.М. Гивлюд, В.В. Артеменко, О.І. Передрій// Діагностика, довговічність та реконструкція мостів і будівельних конструкцій. Зб. наук. праць. – Вип.10. – Львів: Каменяр, 2008. – С. 31-39.

**ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫЕ СИЛИКАТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА**

Статья посвящена технологии получения температуро- и огнезащитных покрытий муллит-цирконового состава для увеличения долговечности работоспособности хромоникелевых сплавов. Обоснован выбор исходных компонентов для защитных покрытий, установке закономерности процессов структуро- и фазообразования в покрытиях при нагревании до температуры 1873К. Изучено механизм влияния добавок на процессы деформирования защитных покрытий и их свойства. Определены основные эксплуатационные свойства защитных покрытий при нагревании до 1673К и возможность их регулирования путем введения добавок.

Ключевые слова: защитные покрытия, полиметилфенилсиконсан, добавки, структура, граница контакта «покрытие-подложка», долговечность.

**TEMPERATURE-PROOF FILLED POLYMETHYLPHENILSILOXANE-BASED
COATINGS FOR METALLIC COMNSTRUCTIONS**

The article deals with technologies of temperature and fireproof mullite-zircone coatings for increasing of chrome-nickel alloys exploitation durability. The choice of initial components for protective coatings is defined. The processes of structured and phase formation in coatings heated at 1873K are studied. The influence on the process of application of protective coatings and their properties is determined. The main performance characteristics of protective coatings heated to 1673K and their possible regulation by introducing applications are shown.

Keywords: protective coatings, polimetilfenilsiloxane, applications, structure, longevity.