

М.М. Гивлюд д.т.н., проф., В.Б. Лоїк, (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ВОГНЕ- ТА ТЕМПЕРАТУРОСТІЙКІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІСИЛОКСАНІВ

Із врахуванням механізму структурування систем полісилоксановий лак КО-921 з мінеральними наповнювачами розроблено композиційні органосилікатні захисні покриття. Наведено дані досліджень їх структурних і фізико-механічних властивостей, водо-і хімістійкості, термостабільності та описано основні сфери практичного застосування

Ключові слова: дослідження, конструкцій, високотемпературних, властивостей, органосилікати, поліорганосилоксан, вогнестійкість

Постановка проблеми. Конструкційні матеріали і вироби, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання і дії вогню втрачають свої експлуатаційні властивості та з часом руйнуються. Використання захисних покриттів на основі органосилікатних композицій, які при нагріванні переходять у керамічний матеріал, що дозволяє значно розширити температурний інтервал використання вказаних виробів. Розроблення складів таких покриттів базується на використанні зв'язки і наповнювача з високою температуростійкістю, а також їх здатності при нагріванні взаємодіяти між собою з утворенням кераміко-матричного композиційного матеріалу, який не окиснюється та стійкий до дії вогню. Тому, важливим завданням в даний час є створення високоякісних захисних покриттів з комплексом заданих властивостей для забезпечення надійної експлуатації конструкцій при дії високих температур та вогню.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Вибір конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високих температур та дії вогню залежить від запрогнозованого терміну експлуатації. Для робочого інтервалу температур 573-773К використовують термостійкі сталі і сплави, вище від 823К- сплави на основі Ti, Ni, Cr, Co, W і Fe. Підвищити стійкість матеріалу до дії високих температур і вогню можна формуванням на його поверхні захисного покриття відповідного фазового складу і структури [1-3]. Шляхом коригування співвідношення зв'язки, з одного боку, і температуро- та вогнестійких фаз, з іншого, створені покриття бар'єрного типу, які практично унеможливають доступ кисню до поверхні матеріалу [4-5].

Технічні та техніко-економічні властивості органосилікатних матеріалів зумовлені термодинамічною стабільністю силоксанового зв'язку (Si-O). Для захисту металевих конструкцій застосовують поліорганосилоксани, які поєднують термостабільність та хімічну інертність силіційкисневого каркасу з високими фізико-механічними властивостями [6-8].

Мета роботи полягає у встановленні можливості використання наповнених мінеральними наповнювачами поліалюмосилоксанів в якості температуро- і вогнезахисних покриттів.

Об'єкти і методи досліджень. Для дослідження використовували в якості зв'язки поліалюмосилоксановий лак КО-921, наповнювачем служили алюмінію, цирконію оксиди, каолін, а армуючим компонентом – волокнисті алюмосилікатні волокна.

Дослідження проводили з використанням стандартних методів фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопія, комплексний термічний), а експлуатаційні властивості визначались згідно вимог стандартів.

Результати досліджень. Утворення первинної композиційної структури полягає в ініційованому механохімічному процесі прививання полісилоксану до мінерального наповнювача із підвищенням фізико-механічних параметрів та теплостійкості.

Вихідні склади для захисних покриттів вибирали із умови отримання при високих температурах 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 полісилоксану (КО-921)

№ з/п	Вміст КО-978, мас %	Наповнювач, мас. %			
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Каолін	Каолінове волокно
1.	20	40	5	30	5
2.	30	30	17,5	19	3,5
3.	40	20	28	10	2

Суміщення оксидних наповнювачів із поліорганосилоксанами найбільш повно відбуваються при механохімічному диспергуванні у кульових млинах і характеризуються процесами фізичної адсорбції, руйнуванням кристалічної ґратки оксидів і прививанням полімеру до поверхні наповнювача.

Вплив терміну диспергування на фізико-хімічні процеси в композиціях поліалюмосилоксановий лак-наповнювач вивчали методом ІЧ-спектроскопії.

ІЧ-спектр технічного глинозему (крива 1, рис. 1) має широку розмиту смугу з розщепленням при 450 і 400 см⁻¹. Для ІЧ-спектрів поліалюмосилоксану (крива 2, рис. 1) характерна широка розмита смуга в інтервалі частот 1040...1140 см⁻¹, яка належить до Si-O-Si і Al-O-Si – зв'язків, а також чітко визначені інтенсивні смуги поглинання Si-C₆H₅ – зв'язків при 500, 695, 730, 1130, 1415, 1685, 1730, 2400 см⁻¹. Смуги поглинання 1279, 1480, 1515 см⁻¹ належать до Si-CH₃ - зв'язків.

ІЧ-спектри механічної суміші до помелу (крива 1, рис. 1) характеризуються тільки смугами поглинання полісилоксану з невеликим накладанням на них смуг поглинання технічного глинозему і ZrO₂.

Після 50-годинного помелу на ІЧ-спектрах поліалюмосилоксану накладається широка розмита смуга наповнювача в інтервалі 400...10000 см⁻¹ з розщепленнями при 770, 700, 570, 500 см⁻¹. Основна смуга зв'язку Si-O-Si в інтервалі 1040...1140 см⁻¹ зменшує своє поглинання і має більш дифузійний характер.

Процес подальшого диспергування протягом 100 годин приводить до збільшення дифузності основної смуги Si-O-Si – зв'язку в області 1040...1140 і 1000...1180 см⁻¹. Смуги поглинання зв'язків Si-C₆H₅ і Si-CH₃ частково зменшуються.

Помел протягом 150 годин приводить до зменшення інтенсивності смуг спектра в цілому. Основна смуга наповнювача із збільшенням часу диспергування суттєвого змінює свій характер. Так, якщо смуга при 590 см⁻¹ не змінює свого положення, то смуга при 520 см⁻¹ зміщується до 790 см⁻¹.

В процесі диспергування наповнювача у середовищі полісилоксану спостерігається суттєва зміна ІЧ-спектрів. Необхідно особливо відмітити зменшення поглинання спектрів в цілому із збільшенням тривалості помелу.

Отже, одержані результати дають всі підстави стверджувати, що процес диспергування наповнювача у розчині поліалюмосилоксану супроводжується не тільки руйнуванням його кристалічної ґратки, але й прививанням полімеру.

Наявність привитого до технічного глинозему полісилоксану після диспергування протягом 150 годин підтверджує ІЧ-спектр композиції після попереднього відмивання у гарячому толуолі (крива 7, рис.1).

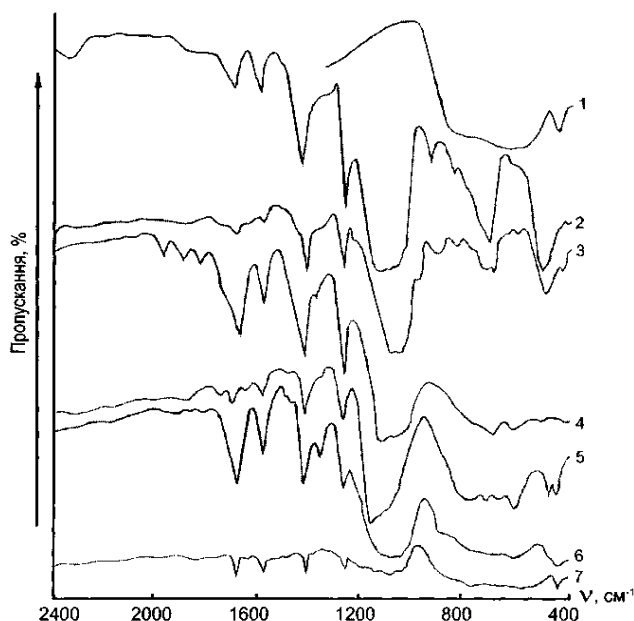


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання композиції наповнювач (1), полісилоксан (2), в процесі механохімічного оброблення:
3 – механічна суміш; 4 – 50 годин; 6 – 150 годин; 7 – відмитий у гарячому толуолі

Збільшення часу диспергування композиції полісилоксан-наповнювач супроводжується також ростом кількості частинок розміром менше від 10 мкм. Найбільш інтенсивно цей процес проходить при вмісті зв'язки 25 мас.% і часі диспергування 150 годин. Перебіг процесу диспергації наповнювача підтверджується зменшенням інтенсивності характерних максимумів на дифрактограмах (табл. 2). Поряд із руйнуванням кристалічної ґратки наповнювача відбувається адсорбція полісилоксану на його поверхні. Підтвердженням цього служить поява в ІЧ-спектрах композицій після відмивання у гарячому толуолі смуги поглинання в області 1020...1100 cm^{-1} (Si-O-Si); 740, 1145 (Si-C₆H₅); 810, 1260, 1440, 2400 (Si-CH₃), а також дані термічного аналізу. Вміст привитого полісилоксану знаходиться в межах 5,6...7,2 мас.%.

Таблиця 2

Зміна інтенсивності характерних максимумів на дифрактограмах залежно від співвідношення полісилоксан - Al₂O₃ після 150 годин диспергування

d/n, нм	In/Io при співвідношенні зв'язка: наповнювач, мас. %		
	20:80	30:70	40:60
0,348	0,94	0,97	0,98
0,255	0,88	0,90	0,91
0,237	0,88	0,89	0,90
0,208	0,84	0,86	0,92
0,174	0,84	0,85	0,88

Процеси взаємодії між компонентами композиції полісилоксан- Al_2O_3 при нагріванні вивчали за допомогою комплексу методів фізико-хімічного аналізу.

На кривій ДТА композиції полісилоксан – Al_2O_3 – ZrO_2 – волокно зафіксовано 5 екзоефектів з максимумами при 827, 913, 1051, 1393, 1523 К.

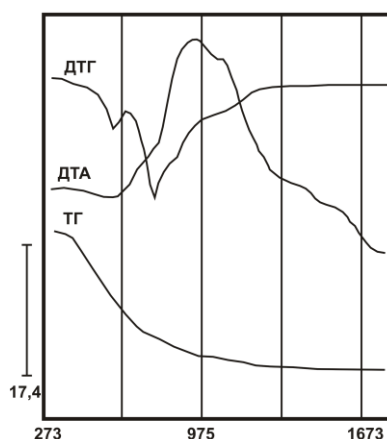


Рис. 2. Комплексний термічний аналіз наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 – волокно – полісилоксан

Початок першого екзотермічного ефекту і відповідну втрату маси відносять до деструкції поліалюмосилоксану, що обумовлено відривом металевих радикалів. Деструкція зв'язки завершується при температурі 1083 К. Початок екзоефекту при 1285 К можна віднести до структурних перетворень в утвореному кремнеземистому каркасі і початку кристалізації мулітової фази, яка очевидно утворюється із високоактивних продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану. Екзоефект з максимумом при 1393 К можна віднести до кристалізації муліту із алюмінію оксиду і утворення кремнезему, а при 1573 К – циркону.

Дифрактограма наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 полісилоксану у вихідному стані подана α - Al_2O_3 ($d/n = 0,369; 0,316; 0,283; 0,264; 0,254; 0,184$ нм) (рис. 3).

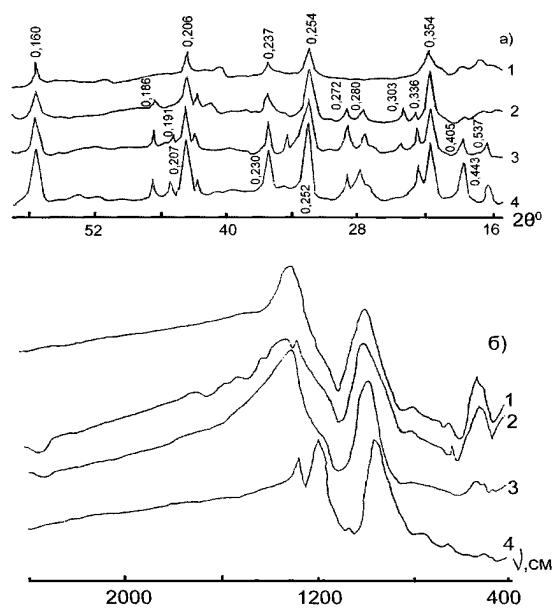


Рис. 3. Дифрактограми (а) і ІЧ-спектри (б) наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 – волокно полісилоксану в процесі нагрівання: 1 – вихідний; 2 – 1073 К; 3 – 1373 К; 1773 К

Нагрівання до температури 1073 К (крива 2 рис. 3а) приводить до підвищення інтенсивності рефлексів α - Al_2O_3 і появи рефлексів з $d/n = 0,303; 0,280; 0,272; 0,248; 0,243; 0,211; 0,200; 0,186$ нм, які відповідають χ -, ν - і γ - високотемпературному Al_2O_3 і утворилися із продукту деструкції полісилоксану. Підвищення температури до 1373 К веде до появи дифракційних максимумів з $d/n = 0,537; 0,336; 0,211$ нм які відповідають рефлексам муліту. Нагрівання до температури 1573 К супроводжується зменшенням інтенсивності рефлексів χ і ν - Al_2O_3 і утворенням в системі β -кристобаліту ($d/n = 0,405$ нм). При нагріванні до температури 1773 К в системі проходить повна взаємодія кремнезему, Al_2O_3 і ZrO_2 з утворенням муліту і циркону. Рефлекси β -кристобаліту зникають повністю (крива 4 рис. 3а).

Дані ДТА і РФА підтверджуються ІЧ-спектроскопічним аналізом (рис. 3б).

Внаслідок проведення досліджень встановлено що при нагріванні наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 полісилоксану в інтервалі температур 573...1083 К проходить деструкція зв'язки з утворенням високодисперсного аморфного кремнезему і χ -, ν - і γ - високотемпературного Al_2O_3 . Зниження температури завершення деструкції зв'язки на 190 град можна пояснити каталітичною дією наповнювача на полісилоксан. Нагрівання покриттів при температурі понад від 1285 К супроводжується кристалізацією циркону.

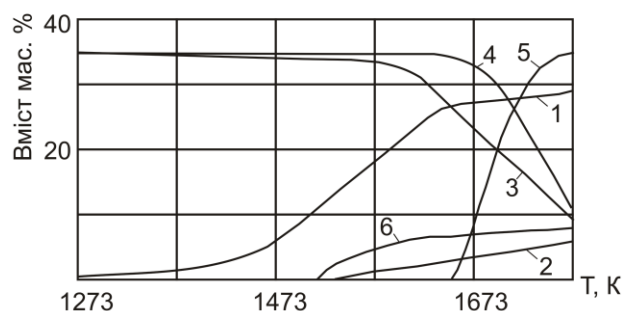


Рис. 4. Зміна фазового покриття на основі наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 полісилоксану при нагріванні:
1 – муліт; 2 – склофаза; 3 - Al_2O_3 ; 4 - ZrO_2 ; 5 – циркон; 6 - β -кристобаліт; 7 – каолін

Зміна фазового складу наповненого Al_2O_3 - ZrO_2 полісилоксану в процесі нагрівання (рис. 3) доводить, що спочатку проходить процес мулітоутворення із продуктів термоокисної деструкції зв'язки вище від 1273 К і продовжується далі внаслідок взаємодії алюмінію оксиду і цирконію (IV) оксиду з силіційкисневою матрицею. Фазовий склад покриття після нагрівання до температури 1773 К є таким, мас. %: муліт – 29, циркон – 34, Al_2O_3 – 8, ZrO_2 – 11, β -кристобаліту (β - SiO_2)-7, склофаза – 5.

В композиціях полісилоксан- Al_2O_3 і ZrO_2 – каолін глуховецький при нагріванні проходить аналогічні процеси з додатковим накладанням термічних ефектів глинистої складової. На кривій ДТА (рис. 5) накладається ендоефект в інтервалі температур 823 – 1073 К дегідратації каоліну, який приводить до послаблення зв'язку між іонами у кристалічній ґратці каолініту. При подальшому нагріванні утвореного метакаолініту ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$) з'являється гострий екзотермічний пік при 1253 К і в системі з'являються нові кристалічні фази, термодинамічно більш стійкі завдяки відновлення σ -, π - зв'язків кристалічної ґратки, а саме – муліт. Наявність останнього може стабілізувати кристалічну структуру покриття, що веде до збільшення термостабільності матеріалу у процесі нагрівання-охладження.

Подальше нагрівання покриття понад від 1523 К веде до утворення в його складі цирконової фази.

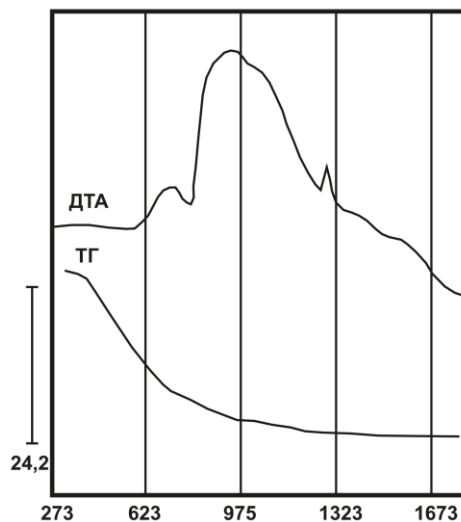


Рис. 5. Термограма і крива втрати маси наповненого Al_2O_3 і ZrO_2 і каоліном полісилоксану

Конструкційні матеріали при високих температурах та дії вогню контракуючись з агресивними агентами (гарячими газами і повітрям) піддаються корозії, результатом чого є їх руйнування. Високотемпературна корозія - гетерогенний процес, який завжди починається з поверхні розділу фаз і залежить від проникливості й міцності плівки оксиду. У більшості випадків ця плівка є пористою і через неї через яку проникає високоактивний кисень, що значно поглиблює корозію матеріалу. Зменшити пористість захисної оксидної плівки і збільшити її міцність можливо шляхом нанесення захисних покриттів. Корозійну стійкість металів і сплавів оцінюють швидкістю проникнення кисню в матеріал, а кількісно – за зменшенням лінійних розмірів матеріалу, вираженої у мм/рік.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Свидерский В. А. Высокотемпературные кремнийорганические полифункциональные покрытия / В. А. Свидерский, Н. А. Ткач // Температуроустойчивые функциональные покрытия. – Тула, 2001.- С. 60-64.
2. Гивлюд М. М. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, В. А. Свідерський, Б. В. Федунь // Матер. III міжн. конф.- Львів, 1996.- С. 182-184.
3. Гивлюд М. М. Дослідження впливу фазового складу на тепло-і жаростійкість наповнених силіційелементоорганічних захисних покриттів / М. М. Гивлюд, І. В.Ємченко // НТУУ “КПІ”, 2007, № 4 (56).-С. 115-120.
4. Харитонов Н. П., Шайтенкова И. Н. Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы.
5. Гивлюд Н. Н. Способ улучшения качества композиционных защитных покрытий / Н. Н. Гивлюд, В. А. Свидерский // Новые технологии в химической промышленности.-Минск, 2002.-С. 99-101.
6. Сорокин М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л.Г. Шоде. - М. : Химия,1989, 480 С.
7. Гулай О. І. Вплив мінеральних наповнювачів на властивості кремнійорганічних покриттів / О. І. Гулай, О. І. Ніронович, Я. А. Середницький // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-1996. № 5.-С.67-70.
8. Середницький Я. А. Кремнійорганічні лакофарбові композиційні покриття в протикорозійному захисті / Я. А. Середницький, В. І. Маруха, О. І. Гулай // Хімічна промисловість України.- Київ, 2001, № 2 (43).- С. 17-21.

Н.Н. Гивлюд д.т.н., проф., В.Б. Лоук, (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

ОГНЕ- И ТЕМПЕРАТУРОПРОЧНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАЛЮМОСИЛОКСАНОВ

С учетом механизма структуризации систем полиалюмосилоксановый лак КО-978 с минеральными наполнителями разработаны композиционные органосиликатные защитные покрытия. Приведены данные исследований их структурных и физико-механических свойств, водо- и химической стойкости, термостабильности, а также описаны основные сферы практического применения.

Ключевые слова: исследование, конструкция, высокотемпературные свойства, органосиликаты, огнестойкость.

M.M. Hyvlyud, Doctor of Science (Engineering), Professor, V.B. Loyik (Lviv State University of Life Safety)

FIRE- AND TEMPERATUREPROOF COATINGS ON THE BASIS OF FILLED POLYSILOXANES

The article deals with the composite organic-silicate protective coatings considering a mechanism of system structuring of KO-978 polysiloxane lacquer with mineral filling. A research of information about structural, physical and mechanical properties, water and chemical resistance and the basic spheres of practical application are represented.

Keywords: research, constructions, high temperature, properties, organic-silicate, fire-resistance.

УДК 614.842

В.О. Боровиков, к.т.н., с.н.с., В.О. Чеповський, О.А. Ромащенко (Український науково-дослідний інститут пожежної безпеки МНС України)

ЭФЕКТИВНІСТЬ ФТОРСИНТЕТИЧНОГО “СПИРТОСТІЙКОГО” ПІНОУТВОРЮВАЧА ПІД ЧАС ГАСІННЯ ПОЛЯРНИХ ГОРЮЧИХ РІДИН ПІНОЮ СЕРЕДНЬОЇ КРАТНОСТІ

Проведено дослідження з визначення тривалості гасіння і критичної інтенсивності подавання робочого розчину фторсинтетичного “спиртостійкого” піноутворювача “S.F.P.M. 6/6” під час гасіння ряду полярних горючих рідин (низки спиртів, а також кетону, складного ефіру і багатокомпонентних сумішей) піною середньої кратності. Встановлено, що критична інтенсивність подавання робочого розчину значною мірою залежить від фізико-хімічних властивостей і показників пожежовибухонебезпеки горючої рідини. Оцінено інтенсивність його подавання, за якої питома витрата вогнегасної речовини на гасіння полярних горючих рідин найменша

Ключові слова: полярні горючі рідини, спирт, гасіння, піна, інтенсивність подавання, питома витрата

Як відомо, повітряно-механічна піна, генерована з робочих розчинів піноутворювачів, є найбільш універсальним засобом гасіння горючих рідин. Гасіння піною досягається, головним чином завдяки зниженню концентрації (парціального тиску) парів горючої рідини над її поверхнею внаслідок покриття її піною та охолодження, а також (у разі гасіння