

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

## **ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОСТІЙКІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ПОВЕРХОНЬ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНІВ**

Розглянуто можливість отримання високотемпературостійких захисних покриттів на основі наповнених оксидними матеріалами поліалюмосилоксанів

**Ключові слова:** температура, вогнестійкість, вогнезахисні покриття, фазоутворення, аналіз, композиція, захисний шар

**Вступ.** Будівництво і реконструкція існуючих об'єктів цивільного та промислового призначення пов'язана з використанням металевих, дерев'яних і бетонних конструкцій, які характеризуються недостатньою вогнетривкістю. Тому, з метою підвищення їх стійкості до дії високих температур та вогню, вони потребують поверхневого захисту.

**Постановка проблеми.** Перспективним способом захисту є нанесення на їх поверхню покриттів, які повинні довготривало і надійно працювати в умовах різких коливань температур та дії високотемпературних агресивних середовищ. Захист будівельних конструкцій різноманітними покриттями, які завдяки високим показникам температуро-термо-і вогнестійкості не тільки збільшує термін їх експлуатації, але й при регулюванні фазового складу та структури у сукупності забезпечує необхідний комплекс цінних фізико-механічних і хімічних властивостей.

Залежно від виду матеріалу, який використовується, його призначення та технологічного методу отримання, деякі види покриттів (емалеві, склокристалічні, керамічні, оксидні, дифузійні) відділились в окремі галузі. Найбільш розповсюджені емалеві та склокристалічні покриття не можуть забезпечити надійного захисту конструкцій в умовах експлуатації вище від 1273 К. Важливе значення мають покриття, які наносяться методом полум'яного, детонаційного або плазмового розпилення. Такі методи дозволяють отримати високоякісні покриття з вогнетривких матеріалів всіх видів і наносити їх на підкладки різних типів. Однак, такі методи є технологічно складними і потребують дорогого обладнання.

Аналіз технологічних режимів, фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей вище згаданих захисних покриттів показав перспективу використання органосилікатних матеріалів, які є продуктами хімічної взаємодії силіційорганічних сполук, силікатів (азбест, слюда, тальк) та тугоплавких оксидів. Досить економічні методи приготування вихідних композицій органосилікатного покриття шляхом механо-хімічного диспергування наповнювача в середовищі силіційорганічної зв'язки та нанесення їх за лакофарбовою технологією створюють ряд суттєвих переваг перед іншими типами покриттів.

Вирішення питання одержання захисних покриттів з високою механічною і корозійною міцністю, ударною в'язкістю, термо- і жаростійкістю та поєднання цих властивостей із властивостями кераміки, яка характеризується значною вогнетривкістю і опором до окиснення, потребує цілої низки розробок складів матеріалів, стійких до дії високих температур і корозійно-активних середовищ. Відсутність вичерпних даних про фізико-хімічні процеси, які протікають в покриттях при високих температурах і динамічних нагрівах, не дає можливості направлено регулювати їх експлуатаційні властивості.

**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 573-773 К використовують термостійкі сталі і сплави, вище від 823 К- 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 [1,2]. 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 [3,4].

Технічні і техніко-економічні властивості органосилікатних матеріалів зумовлені термодинамічною стабільністю силосанового зв'язку (Si-O). Для захисту металевих конструкцій застосовують поліорганосилоксани, які поєднують термостабільність та хімічну інертність силіційкисневого каркасу з високими фізико-механічними властивостями [5,6]

Отже, досягнутий рівень цих характеристик (корозійна стійкість, жаростійкість, термостійкість і інші) визначається в основному властивостями вихідних компонентів і отриманих на їх основі продуктів синтезу. Шляхом введення додаткових інгредієнтів можливо збільшити потенціал міжфазної взаємодії в зоні контакту, який до даного часу повністю не реалізований. Висока реакційна здатність зв'язків -Si-O-Si-, Si-O-Me- в момент деструкції силіційорганічних сполук сприяє інтенсифікації та направленою регулюванню процесів фазоутворення в самому матеріалі і в зоні контакту, що дозволить суттєво покращити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості цілого ряду конструкційних матеріалів. [7-9]

Тому, відомі композиції для надійного високотемпературного вогнезахисту на основі існуючих наповнених полімерних і силіційорганічних матеріалів, які володіють сукупністю високих технологічних, адгезійно-міцнісних і захисних властивостей, мають суттєвий недолік, а саме – низьку захисну здатність у температурному інтервалі термодеструкції зв'язки.

**Метою роботи** є встановлення можливості використання наповнених оксидними і силікатними поліалюмосилоксанами у якості температуро- і вогнестійких захисних покриттів.

**Об'єкти та методи досліджень.** У якості зв'язки для отримання захисних покриттів використано поліалюмосилоксановий лак КО-978 (ГОСТ 9873-89), а наповнювачем служили алюмінію, цирконію (IV) оксиди, мінералізатор-титану (IV) оксид.

При дослідженнях використовували передбачені діючими державними стандартами методи, які дозволяють вивчити фізико-хімічні та фізико-механічні властивості вихідних композицій для захисних покриттів та їх експлуатаційні характеристики.

**Результати досліджень.** Вихідні склади для захисних покриттів вибирали із умови отримання максимального вмісту температуро- і вогнестійких силікатних фаз (муліту та цирконію) та мінімальним вмістом силіцію оксиду, який негативно впливає на термомеханічні властивості. Найбільш доцільно композиції для захисних покриттів отримувати шляхом сумісного диспергування стехіометрично розрахованих складів наповнювача у середовищі поліалюмосилоксану у кульових чи бісерних млинах.

Встановлено, що у процесі механохімічного оброблення компонентів проходить подрібнення оксидного наповнювача, часткове розривання ланцюга поліалюмосилоксану, що створює можливість прививання останнього до поверхні оксиду та отримання агрегативностійкої суспензії. Залежно від терміну механохімічної обробки маса привитого полімеру становить 3,7 – 5,8 мас. %.

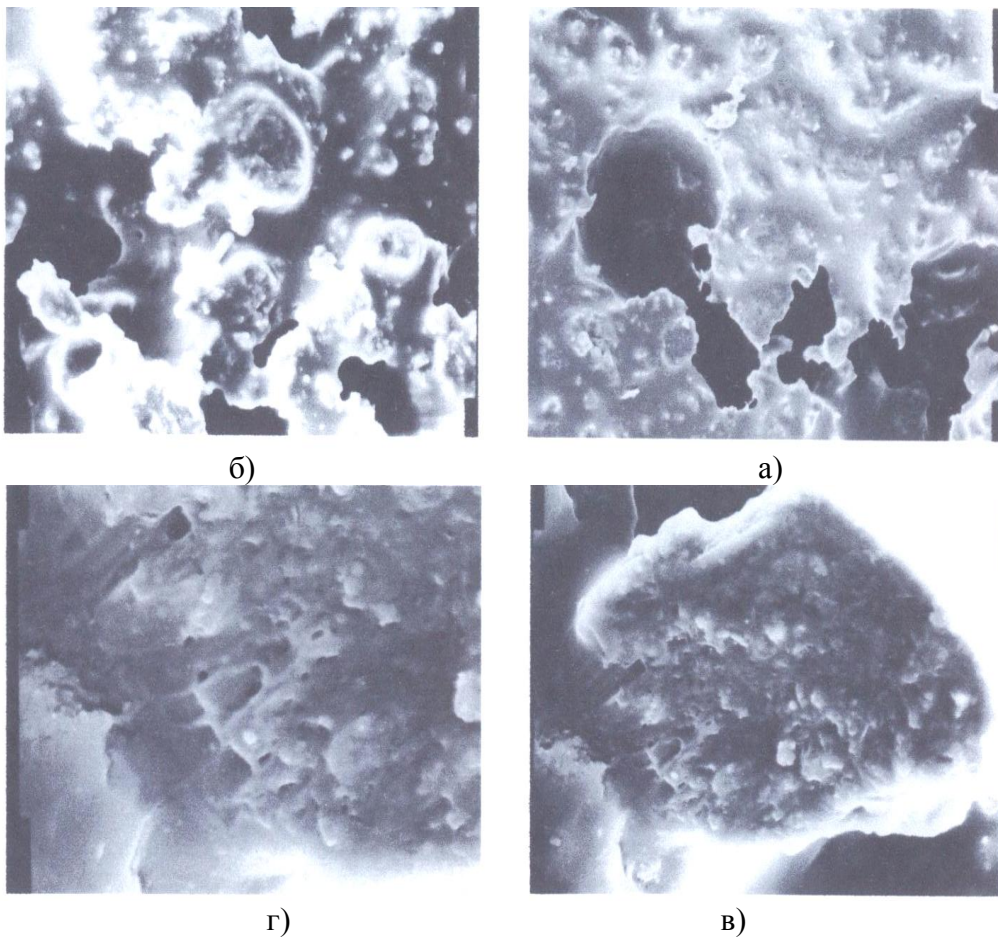
Покриття наносили на вихідні попередньо очищені та обезжирені матеріали із Ст.3, Ст.5 і сталь 09Г2С методом занурення або пульверизації товщиною 300-800 мкм. Текучість суспензії повинна знаходитись в межах 20-26 с за віскозиметром ВЗ-4. Найбільш раціонально з метою досягнення максимальної мікротвердості можна наносити покриття пошарово товщиною 100-200 мкм, проводячи термічне затверднення після кожного нанесення при температурі 523 К аналогічний результат отримали при затвердненні покриття при кімнатній температурі 297 К за 24 години.

Методом фізикохімічного аналізу вивчено процеси формування захисного покриття шляхом взаємодії між компонентами в інтервалі температур 293-1773 К. Встановлено, що

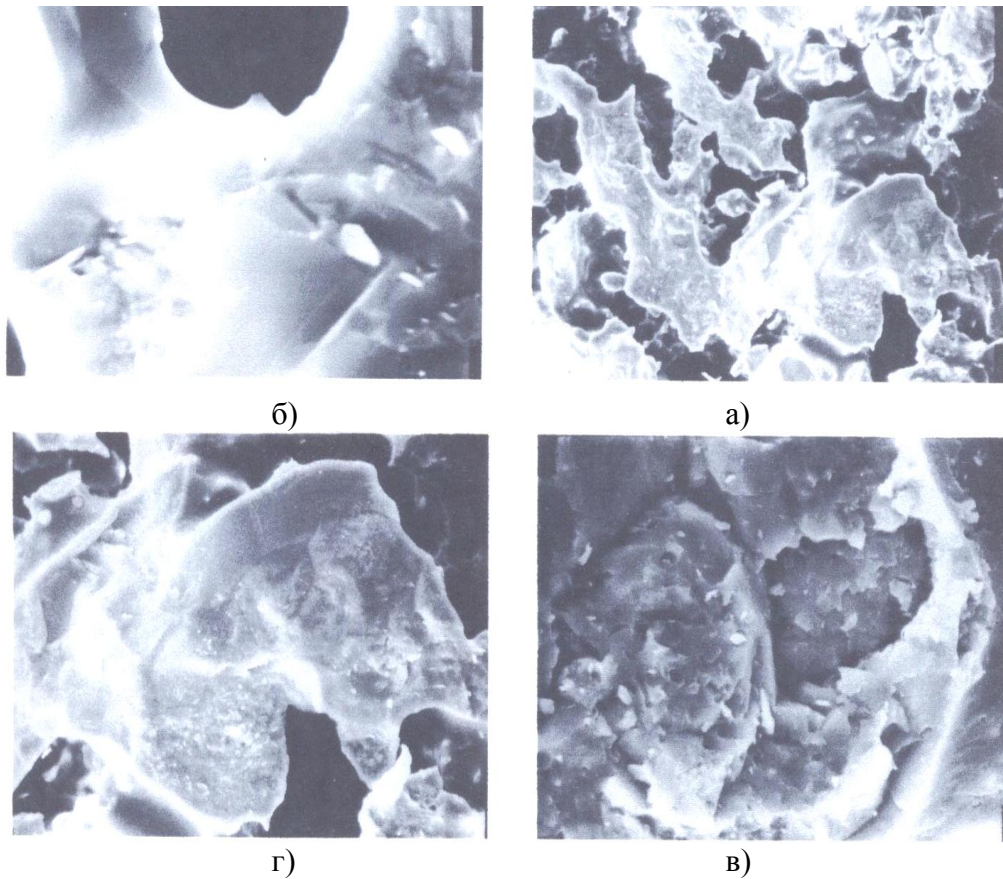
нагрівання покриття вище від 573 К веде до термоокисної деструкції поліалюмосилоксану з утворенням силіційкисневого каркасу, який виконує роль матриці. Дослідженням встановлена принципова можливість синтезу захисних покриттів на основі їх армування мулітовою та цирконієвою фазами. Їх наявність у складі покриття підтверджується результатами рентгенофазового аналізу, а саме дифракційними максимумами з  $d/n = 0,54; 0,342; 0,337; 0,260; 0,250; 0,240; 0,210$  нм, характерними для муліту ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) та  $d/n = 0,460; 0,310; 0,252; 0,207$  нм, - для циркону ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ) необхідно відзначити, що при нагрівання поліалюмосилоксану проходить синтез армуючої фази покриття, а саме муліту, із продуктів чи термоокисної деструкції, що позитивно впливає на захисні властивості. Тому використання поліалюмосилоксану в якості зв'язки для отримання високотемпературних і вогнестійких покриттів значною мірою збільшує захисний ефект в температурному інтервалі термоокисної деструкції (570-1173 К), а також розширює температурні області їх використання завдяки процесам хімічної взаємодії між компонентами при значно нижчих температурах з утворенням гольчастих кристалів муліту, які армують силіцій кисневий каркас.

Шляхом зміни складу вихідної композиції, що дозволяє регулювати вміст мулітової та цирконової фаз можна суттєво впливати на високотемпературну, вогне-і корозійну стійкість захисних покриттів.

Регулювати фазовий склад та структуру захисних покриттів можливо шляхом введення до вихідних композицій мінералізуючих додатків. У якості додатку використано титану оксид. Згідно з літературними даними та безпосередньо проведеними дослідженнями, до складу покриття вводили 2 мас. %  $TiO_2$ . Дослідженнями встановлено, що при нагріванні покриття температура синтезу муліту і циркону знижується відповідно на 80-120 і 40-60 градусів відповідно.



1



## 2

*Рис. 1 Мікроструктура захисного покриття при нагріванні до температури: а) - вихідна, б) - 1073, в) - 1673, г) - 1773 К; 1 - 3 додатком 2 мас. % TiO<sub>2</sub>, 2 - без додатку*

Вивчено мікроструктуру захисного покриття у широкому інтервалі температур (рис. 1), яка суттєво впливає на формування адгезійної міцності, температуро- і вогнестійкості, а також на суцільність. Отримані результати підтверджують тезу про перехід захисного покриття при нагріванні від органосилікатного до оксидного, а далі до оксидсилікатного. Виявлено, що пористість захисного покриття зростає у період термоокисної деструкції поліалюмосилоксану (570-1273 К). При температурах нагрівання вище від 1373 К вона зменшується внаслідок активної взаємодії компонентів і має закритий характер.

Попередніми дослідженнями встановлено, що використання розроблених складів захисних покриттів для сталей Ст.3 Ст.5, 09Г2С, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню (573-1273 К) підвищує її довговічність і механічну міцність у 2,1 – 3,7 рази при достатньо високій суцільності (до 93 %) і адгезійній міцності до (до 5.1 МПа) завдяки формуванню щільного захисного шару. На межі контакту між покриттям і металом утворюється проміжний шар товщиною 10-60 мкм залежно від температури нагрівання, який є основою надійного зчеплення покриття із основою.

**Висновок.** Проведеними дослідженнями встановлено принципову можливість отримання високотемпературних і вогнестійких захисних покриттів для металів на основі наповнених оксидами алюмінію та цирконію поліалюмосилоксанів із мінералізуючими додатками.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Харитонов Н. П. Физико-химические основы получения органосиликатных покрытий / В сборнике «Жаростойкие покрытия для конструкционных материалов». – Л. : Наука, 1977. – С. 10-16.

2. Гивлюд М. М. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, В. А. Свідерський, А. Б. Федунь // Матеріали III міжнародної конференції. – Львів, 1996. – С. 182-184.
3. Гивлюд Н. Н. Способы улучшения качества композиционных защитных покрытий / Н. Н. Гивлюд, В. А. Свидерский // Новые технологии в химической промышленности: Международная научно-техническая конференция. – Минск, 2002. – С. 99-101.
4. Гивлюд М. М. Хімічна стійкість захисних композиційних покриттів до дії агресивних середовищ / М. М. Гивлюд, М. Г. Пона, О. М. Вахула // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2003. – № 488. – С. 352-356.
5. Гивлюд М. М. Вплив температури нагрівання на процеси масо переносу в зоні контакту покриття-підкладка / М. М. Гивлюд, О. М. Вахула, Н. І. Топилко // Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2004. – № 497. – С. 131-134.
6. Гивлюд М. М. Жаростійкі покриття для конструкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, М. Г. Пона, О. М. Вахула // Технологія і використання вогнетривів і технічного кераміки в промисловості: Міжнар. наук.-техн. конф. – Харків, 2004. – С. 69-70.
7. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги: ДСТУ Б.В.1.1.-4-98.
8. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен.- Л.Л.: Химия, 1976 – 295 с.
9. Полифункциональные элементоорганические покрытия // Под общ. ред. А.А.Пашенко. – К. : Вища школа, 1978. – 198 с.
10. Гивлюд М. М. Взаємозв'язок фазового складу, структури та властивостей захисних покриттів / М. М. Гивлюд // Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій. Тез. II Міжнар. симпозиуму. – Львів, 1996. – С. 164-165.

***Н.Н. Гивлюд д.т.н., професор, В.В. Артеменко***

### **ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОВЕРХНИ МЕТАЛЛА НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАЛЮМОСИЛОКСАНОВ**

Рассмотрена возможность получения высокотемпературных покрытий, на основании наполненных оксидными материалами полиалюмосилоксанов

**Ключевые слова:** температура, огнестойкость, огнезащитные покрытия, фазообразование, анализ, композиция, защитный шар.

***M.M. Hyvlyud, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, V.V. Artemenko***

### **HIGH TEMPERATURE PROTECTIVE COVERINGS ON THE BASIS OF FILLED ALUMINOSILOXANE POLYMERS**

The article deals with the opportunity of achieving hightemperature protective coverings on the basis of oxide materials of aluminosiloxane polymer.

**Key words:** temperature, fire resistance, fireproof coatings, phase forming, analysis, composition, protective sphere.