

*Д.В. Смоляк<sup>1</sup>, М.М. Гивлюд<sup>2</sup>, д-р техн. наук, професор, Н.І. Топилко<sup>2</sup>, А.О. Павлійчук<sup>1</sup>*  
(<sup>1</sup>Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, <sup>2</sup>НУ "Львівська політехніка")

### **ОСНОВЫ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТЕМПЕРАТУРО- ТА ВОГНЕСТІЙКИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ СИЛІЦІЙЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

Розглянуто результати досліджень в області розробки температуро- та вогнестійких захисних покриттів для збільшення довговічності будівельних конструкційних матеріалів. Сучасна техніка і технології дають використовувати для отримання захисних покриттів матеріали з необмеженою гамою властивостей, а саме: метали, неметали, інтерметаліди, оксиди та їх сполуки, силікати, керамічні матеріали тощо. Головним фактором, який впливає на металеві та інші конструкції при дії високих температур та вогню, є втрата їх несучої здатності, яка супроводжується руйнуванням. Показано вплив зв'язки та наповнювача на їх захисні властивості у широкому інтервалі температур.

**Ключові слова:** фазовий склад, захисне покриття, вогнестійкість, муліт, силіційкисневий каркас.

*Д.В. Смоляк, Н.Н. Гивлюд, Н.И. Топилко А.О. Павлийчук*

### **ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТЕМПЕРАТУРО- И ОГНЕСТОЙКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ СИЛИЦИЙЕЛЕМЕНТООРГАНИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Рассмотрены результаты исследований в области разработки температуро- и огнестойких защитных покрытий для увеличения долговечности строительных конструкционных материалов. Современная техника и технологии позволяют использовать для получения защитных покрытий материалы с неограниченной гаммой свойств, а именно: металлы, неметаллы, интерметаллиды, оксиды и их соединения, силикаты, керамические материалы. Главным фактором, который влияет на металлические и другие конструкции при воздействии высоких температур и огня является потеря их несущей способности, которая сопровождается разрушением. Показано влияние связи наполнителя на их защитные свойства в широком интервале температур.

**Ключевые слова:** фазовый состав, защитное покрытие, огнестойкость, муллит, силицийкислородный каркас.

*D.V. Smolyak, M.M. Givlyud, N.I. Topilko S.A. Pavliychuk*

### **BASES AND FORMATION OF TEMPERATURO- FIREPROOF PROTECTIVE COATING BASED COMPOUNDS FILLED SYLITSIYELEMENTOORHANICHNYH**

The results of research in the field of elaboration of temperature and fire-resistant protective coating for increased durability of structural materials. Modern equipment and technology can be used to obtain a protective coating material with unlimited range of properties, including: metals, non-metals, intermetallics, oxides and their compounds, silicates, ceramic materials, etc. The main factor that affects metal and other structures at high temperatures and fire is the loss of their carrying capacity, which is accompanied by destruction. The influence of connections and filling their protective properties over a wide temperature range.

**Keywords:** phase composition, protective coatings, fire, mullite, sylitsiykysnevyy frame.

*Постановка проблеми.* Технічне удосконалення всіх галузей промисловості у даний час потребує розширення використання прогресивних температуро- і вогнестійких матеріалів при проектуванні, реконструкції та модернізації об'єктів, де актуальною є задача збільшення довговічності, теплозахисту і зниження енергетичних витрат. Ефективні захисні матеріали, значно покращують експлуатаційні властивості виробів і конструкцій при роботі в умовах високотемпературного нагрівання, обумовлюють стабільні режими експлуатації технологічного обладнання та забезпечують безпечні умови праці.

У практиці температуро- і вогнезахисту металевих та інших конструкційних матеріалів переважно використовують наповнені поліорганосилоксани, які поєднують термостабільність та інертність силіційкисневого каркаса із високими фізико-механічними властивостями. Захисні властивості таких матеріалів вдається регулювати лише видом і вмістом наповнювача, тому що на даний час не існує полімерних зв'язків, які володіють високою температуростійкістю. Питання про місце наповнювача і ступінь його вливу на властивості силіційелементорганічних композицій складне і не повністю вивчене.

Тому, розроблена фізико-хімічних основ технології формування структури та властивостей композиційних систем у широкому інтервалі температур є актуальною.

*Аналіз останніх досліджень і публікацій.* Головним фактором, який впливає на металеві та інші конструкції при дії високих температур та вогню є втрата їх несучої здатності, яка супроводжується руйнуванням. Високотемпературне нагрівання та механічні навантаження створюють у конструкціях деформації теплового розширення, зсідання та повзучості [2, 3]. У процесі нагрівання та довготривалої дії високих температур на довговічність металевих та бетонних будівельних конструкцій впливає вид зв'язки, наповнювача та структури покриття через різницю термомеханічних властивостей. Напруження, які виникають у покритті внаслідок температурного градієнта при нагріванні можуть призвести до його руйнування [4, 5]. Важливим елементом, який впливає на поведінку матеріалів при нагріванні, є фазовий склад та термічні характеристики самого покриття.

Відомо [6, 7], що композиційні покриття на основі силіційорганічних зв'язків та мінеральних наповнювачів широко застосовуються для захисту конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню. Довговічність таких матеріалів у процесі довготривалої експлуатації у вказаних умовах залежить від структурних перетворень та зміни фазового складу покриття [8].

*Мета роботи* полягає у виборі складів вихідних композицій для температуро- та вогнестійких захисних покриттів на основі аналізу сучасного стану наукових досліджень.

*Експериментальна частина.* Диференціально-термічний аналіз досліджуваних складів захисних матеріалів проводили на дериватографі системи Ф. Паулік, І. Паулік і Л. Ердеї (Q-1500D). Переваги та відмінності дериватографії від класичних термічних методів досліджень полягає в одночасній реєстрації зміни температури (Т), тепловмісту (ДТА), маси (ТГ), а також швидкості втрати маси зразка (ДТГ). Дослідження проводили за стандартною методикою, згідно з [1].

Зміну фазового складу захисного покриття у процесі нагрівання проводили методом рентгенофазового аналізу методом порошків на дифрантометрі ДРОН-3А [1].

*Результати досліджень.* Температуро- і вогнезахист металевих і бетонних конструкцій полягає у створенні на їх поверхні ізолюючих щільних екранів, які можуть зменшити прогрівання підкладки та збільшити її довговічність при дії високих температур протягом заданого терміну. Вибір способу високотемпературного захисту залежить від типу конструкції, температури експлуатації, умов експлуатації, агресивності навколишнього середовища, техніко-економічних показників та інших факторів.

Температуро- та вогнезахисні покриття на основі мінеральних в'язучих (рідкого скла) і наповнювача (спучений перліт, азбест та інші) обмежуються температурою нагрівання до 973 К.

Неорганічні покриття здатні забезпечити вогнезахист будівельних конструкцій навіть при температурах 1173-1473 К. В початковий момент нагрівання забезпечується захист завдяки рідкій активній скловидній складовій, однак у міру вирівнювання складу покриття реакційна здатність її швидко зменшується. Такі покриття потребують попереднього температурного закріплення, що є економічно не вигідним. Тому необхідно отримувати покриття з високою температуро- і вогнестійкістю при мінімальному вмісті склофазы, доброму змочуванню підкладки, високій суцільності, заданим температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) і не високій температурі його формування.

Вказані проблеми можна вирішити шляхом використання золь-гель процесу, але для запобігання розтріскуванню гелю під дією напружень зсідання при формуванні покриття, його необхідно армувати мікрволокнистими матеріалами. Із врахуванням складного процесу переходу "золь-гель-покриття", впливу армуючих наповнювачів на стійкість до дії високих температур та активність колоїдних компонентів, необхідні детальні дослідження.

Ефективними є захисні покриття, що спучуються, високотемпературний і вогневий захист яких досягається внаслідок спучування вихідного складу при відносно невисоких температурах. Їх переваги заключаються в тому, що вони нанесені на конструкцію тонким шаром практично не збільшують її масу, але при цьому значно підвищують температуро- і вогнестійкість та доступні в експлуатації. Такі покриття складаються із полімерної зв'язки, наповнювача, антипірену і спучувальних додатків, але мають суттєві недоліки, основними з яких є необхідність ґрунтування поверхні та низька ефективність.

Тому є необхідність уникати недоліків існуючих складів покриттів шляхом використання нових видів вихідних матеріалів та співвідношення компонентів. Оскільки більшість полімерних зв'язок розкладаються при нагріванні вище від 423К, необхідно нові матеріали зі значно вищими і малогорючими властивостями. Наявність сполук, які у полімерному ланцюзі замість атомів карбону містять атоми інших елементів, а саме алюмінію і силіцію може суттєво підвищити термічні властивості шляхом збільшення мінеральної частини. Найбільший інтерес викликають поліорганометалосилоксани, ланцюги яких побудовані з атомів силіцію, кисню і карбону. При термічному розкладі у них зберігається зв'язок Si-O-C.

Температуро- та вогнестійкість захисних покриттів з полісилоксановими зв'язками перш за все залежить від природи наповнювача, серед яких найбільш поширені оксиди (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>), силікати (слюда, азбест, тальк, каолін), боросилікатні скла тощо.

Властивості вихідних композицій для одержання захисних покриттів визначаються ступенем завершеності процесів взаємодії активних центрів наповнювача і реакційноздатних груп зв'язки. Для суміщення мінеральних наповнювачів з полісилоксаном необхідно виконувати механохімічне диспергування.

Диспергування наповнювача залежно від цільового призначення композиції можна проводити у концентрованих (50...60 мас. %) і розбавлених (20 мас. %) розчинах полісилоксану. Враховуючи технологічні та експлуатаційні властивості, дослідження здійснювалися для композицій із співвідношенням зв'язка/наповнювач від 40:60 до 20:80.

Збільшення часу диспергування композиції полісилоксан - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> супроводжуються зростанням кількості частинок розміром менше 10 мкм. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається при вмісті зв'язки 30 мас. % і тривалості диспергування 100 год. Перебіг процесу диспергації алюмінію оксиду підтверджується зменшенням інтенсивності характерних максимумів на дифрактограмах (таблиця). Поряд із руйнуванням кристалічної ґратки алюмінію оксиду, відбувається адсорбція полісилоксану на його поверхні. Підтвердженням цього слугує поява на ІЧ-спектрах композицій після промивання у гарячому толуолі смуг поглинання в області 1020...1100 (Si-O-Si), 740, 1145 (Si-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 810, 1260, 1440, 2870 см<sup>-1</sup> (Si-CH<sub>3</sub>), а також дані термічного аналізу. Кількість привитого полісилоксану знаходиться в межах 5,8-6,4 мас. %.

Комплексом фізико-хімічних методів аналізу вивчено процеси взаємодії між компонентами покриття при нагріванні.

Як випливає з даних таблиці 1, величина відношення  $I_n/I_o$  ( $I_n$  – інтенсивність рефлексів алюмінію оксиду після 100 годин помелу композиції,  $I_o$  – у вихідному стані) становить 0,83...0,94 при співвідношенні компонентів 40:60.

Крива ДТА наповненого алюмінію оксидом полісилоксану має ендоефект при температурі 232...432 К, а також два екзоефекти з максимумами при температурі 735 і 1018К (рис. 1а).

Ендоефект з відповідною втратою маси на кривих ТГ належить до вилучення залишків розчинника.

**Таблиця 1**

*Зміна інтенсивності характерних максимумів на дифрактограмах алюмінію оксиду залежно від співвідношення полісилоксан-наповнювач після 100 годин диспергування*

d/n, нм	I <sub>n</sub> /I <sub>o</sub> при співвідношенні зв'язка/наповнювач, мас. %				
	20:80	25:75	30:70	35:65	40:60
0,348	0,94	0,95	0,97	0,97	0,98
0,755	0,87	0,80	0,90	0,92	0,91
0,237	0,88	0,88	0,89	0,90	0,90
0,208	0,83	0,84	0,86	0,88	0,92
0,174	0,84	0,84	0,85	0,88	0,88
0,160	0,90	0,92	0,98	0,98	0,98

Початок першого екзотермічного ефекту при температурі 648 К можна віднести до початку термоокисної деструкції полісилоксану, що обумовлене відриванням низьколетких фрагментів. Стрімке підняття кривої ДТА свідчить про високу інтенсивність процесу деструкції. На перший екзоефект накладається ендоефект з утримання силіцію діоксиду (продуктів термоокисної деструкції полісилоксану) боросилікатного розплаву, а також екзоефект з максимумом при 1018 К. Останній можна віднести до деструкції фенольних радикалів. Крутий спад кривої ДТА свідчить про швидке окиснення фенольних радикалів. Загальна втрата маси становить 21,7 мас. %.

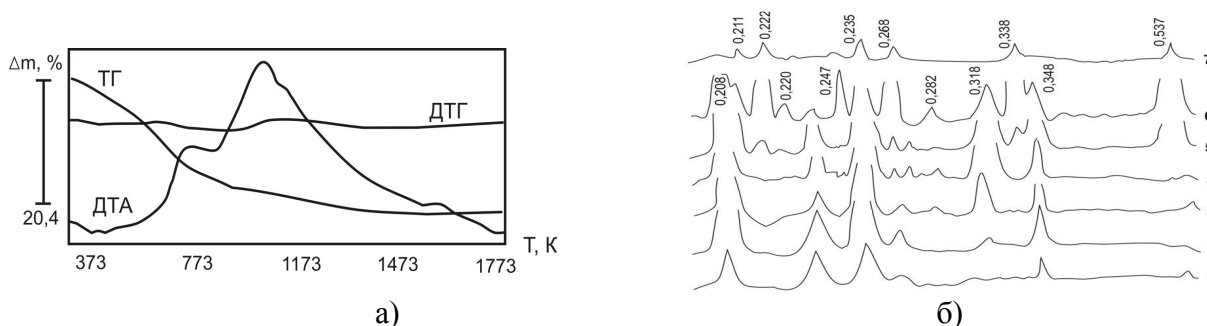
Дифрактограма наповненого полісилоксану (рис. 1б), випаленого при температурі 773 К, подана  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d/n = 0,238 нм),  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d/n = 0,346; 0,255; 0,238; 0,208 нм) і  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d/n = 0,318; 0,284; 0,247 нм). Подальше нагрівання до температури 973 К і 1073 К призводить до деякого збільшення інтенсивності дифракційних максимумів  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Необхідно відмітити, що при нагріванні композиції до температури 1173 К з'являються рефлекси з d/n – 0,537; 0,338 нм, які відповідають рефлексам муліту.

Подальше нагрівання до температури 1203 і 1233 К супроводжується збільшенням дифракційних максимумів муліту.

При температурі 1273 К фазовий склад покриття поданий мулітом (d/n = 0,537; 0,338; 0,282; 0,268; 0,255; 0,222; 0,211 нм), а також  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d/n = 0,347; 0,235; 0,238; 0,208 нм).

Дифракційних максимумів силіцію діоксиду не виявлено. Нагрівання до температури 1373 К призводить до інтенсивного підвищення дифракційних максимумів муліту і відповідно, до зменшення рефлексів корунду.



**Рисунок 1.** – Диференціально-термічний (а) і рентгенофазовий (б) аналіз композиції полісилоксан – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процесі нагрівання:

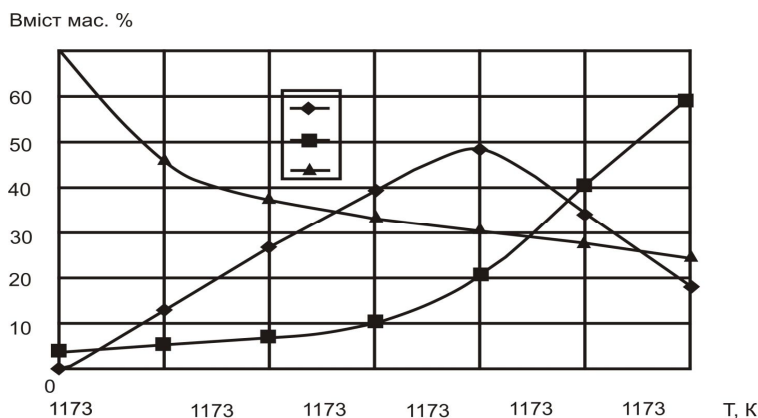
1 – вихідний; 2 – 773 К; 3 – 973 К; 4 – 1073 К; 5 – 1173 К; 6 – 1273 К; 7 – 1573 К

Внаслідок здійснених рентгенофазових досліджень встановлено, що в інтервалі температур 773...1273 К в композиції відбуваються поліморфні перетворення алюмінію оксиду і показано, що взаємодія між компонентами композиції відбувається при температурі нагрівання вище від 1073 К. Це обумовлене наявністю в системі боросилікатного розплаву та залишкового вуглецю, які сильно інтенсифікують процеси мулітоутворення. Кристалохімічна структура представлена мулітом з домішками непрореагованого корунду і аморфного діоксиду силіцію. Нагрівання до температури 1573 К призводить до збільшення кількості муліту завдяки подальшій взаємодії компонентів покриття між собою, після чого відбувається крутий спад внаслідок його розчинення у склоподібній фазі.

Зміна фазового складу покриття в процесі нагрівання наведена на рис. 2.

Результати рентгенофазового дослідження підтверджуються ІЧ- спектроскопічними даними.

Аналіз літературних даних результатів досліджень кінетики процесу термічного розкладу покриттів показує, що максимальна швидкість втрати маси в оброблених зразках зсунута в низькотемпературну область (менше від 853 К), при цьому втрата маси зразків відбувається значно повільніше, в два етапи і на меншу величину, порівняно з матеріалом без покриття. Енергія активації покритого матеріалу порівняно з вихідною збільшується до 7200-8400 Дж/моль, що знижує активність окислювальних процесів завдяки взаємодії кисню не з матеріалом підкладки, а з компонентами захисного шару.



**Рисунок 2.** – Зміна фазового складу покриття на основі наповненого  $Al_2O_3$  полісилоксану в процесі нагрівання: 1 – муліт; 2 – склоподібна фаза; 3 –  $Al_2O_3$

Таким чином, захисне покриття на основі наповненого мінеральними наповнювачами полісилоксану сповільнює процеси термоокиснення підкладки, підвищує енергію активації та знижує їх активність.

Отже, методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що при нагріванні полісилоксану вище від 663 К проходить термоокисна деструкція з утворенням силіційкисневого каркаса та муліту при температурі 1273 К. Подальше нагрівання інтенсифікує процеси взаємодії між продуктами деструкції. Наявність силіційкисневого каркаса, який виступає у ролі матриці, а також наявність армуючої мулітової фази позитивно впливає на фізико-механічні властивості матеріалу, тому полісилоксан можливо використовувати у ролі зв'язок для отримання температуро- та вогнестійких захисних покриттів.

**Висновок:** На основі проведеного аналізу сучасного стану в області захисних покриттів визначено, що для підвищення температуро- та вогнестійкості конструкційних матеріалів доцільно використовувати наповнені полімерні композиції. Встановлено, що як полімерні зв'язки ефективними є поліорганосилоксани завдяки утворенню при нагріванні силіційкисневого каркаса, який виступає у ролі матриці покриття, наявність якого сприяє синтезу на поверхні матеріалу температуро- та вогнезахисного шару.

### Список літератури

1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.С. Савельев. - Высш. школа, 1981. – 335с.
2. Юзьків Т.Б. Вплив високих температур на міцність композиційних портландцементів з механохімічною активацією / Юзьків Т.Б., М.З. Лоза.// Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів: ЛППБ, 2005. – №6. – С.68-70.
3. Гивлюд М.М. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів. / Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь А.Б. // Матер. III Міжн. конф. - Львів, 1996. – С. 182-184.
4. Гивлюд М.М. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зоні контакту "покриття-підкладка" / Гивлюд М.М., Вахула О.М., Топилко Н.І. // Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісн. – Львів: нац. ун-ту "Львівська політехніка", 2004. – №497. – С. 131-134.
5. Пашченко А.А. Коррозионная стойкость кремнийорганических покрытий / Пашченко А.А., Свідерський В.А., Лавриненко С.В.// Лакокрасочные материалы и их применения. М.: 1984. – №5. – С. 31-32.
6. Ємченко І.В. Вплив каоліну на технологічні властивості та структуру наповнених силіційорганічних покриттів / Ємченко І.В., Гивлюд М.М. // Вопросы химии и химической технологии: – Днепропетровск: 2008. – №3. – С. 97-98.
7. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючости. / Машляковский Л.Н, Лыков А.Д., Репкин В.Ю. – Львов.: Химия, 1989. – С.184
8. Антонов А.В. Горение коксообразующих полимерных систем. / Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. // Успехи химии. 1949. Т.68. №7. – С. 663-673.

### References

1. Gorshkov V.S. Methods of physicochemical analysis binders : a tutorial / V.S. Gorshkov , V.V. Timashev , V.S. Savelyev . – Executive . School, 1981. – 335p .
2. Yuzkiv T.B. The impact of high temperatures on the strength composite Portland cement with mechanochemical activation / Yuzkiv T.B., M.Z. Vine .// Fire safety: Coll. Science. works. - Lviv: LIPB , 2005. – №6. – p.68-70 .
3. Hyvlyud M.M. Heat-resistant corrosion protective coatings for construction materials. / Hyvlyud M.M., Swiderski V.A., Fedun AB // Mater. Third Int. Conf. – Lviv , 1996. – P. 182-184 .
4. Hyvlyud M.M. Effect of heating temperature on mass transfer processes in the contact zone covering-lining / Hyvlyud M.M., Vahula O.M., Topylko N.I. // Chemical technology materials and their applications : Visn. – Lviv: nat. Univ ' Lviv Polytechnics ", 2004. – №497. – P. 131-134 .
5. Pashchenko A.A. Corrosion resistant coatings kremniyorganieskih / Pashchenko A.A., Svidersky V.A., Lavrinenko S.V. // Coating materials and their applications . M .: 1984. – №5. – P. 31-32 .
6. Yemchenko I.V. Effect of kaolin on technological properties and structure filled sytsyliyorhanichnyh coatings / Yemchenko I.V., Hyvlyud M.M. // Questions of chemistry and technology hymycheskoy: – Dnepropetrovsk : 2008. – №3.– P. 97-98 .
7. Mashlyakovsky LN Organic coatings undercooled fuel. / Mashlyakovsky LN , Lykov, AD, Repkin VY – Lions .: Chemistry , 1989. P. – 184
8. Antonov AV Burning coke-forming polymer systems . / Antonov AV, Reshetnikov IS, Khalturinsky NA // Russian Chemical . 1949. T.68 . №7. – S. 663-673 .

