

*М. М. Гивлюд, д-р техн. наук, професор, (Національний університет «Львівська політехніка»),
Ю. В. Гуцуляк, канд. техн. наук, доцент, С. Я. Вовк
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ

Розглянуто вплив модифікаторів на процеси фазоутворення в вогнезахисних покриттях та їх вплив на характеристики будівельних конструкцій з алюмінієвих сплавів та експериментально обґрунтовано можливість використання розроблених рецептур для виготовлення високотемпературно- та вогнезахисних покриттів. Встановлено, що при дії високих температур захисні покриття, виготовлені згідно із запропонованими рецептурами та з додатками легкоплавкого скла, значно підвищують вогнестійкість алюмінієвих сплавів, а також суттєво впливають на їх адгезійну міцність та довговічність.

Ключові слова: покриття, легкоплавкі добавки, мінералізатори, пористість, адгезійна міцність, мулітоутворення.

Постановка проблеми. Відомо, що оксидні та силікатні наповнювачі суттєво впливають на властивості силіційелементорганічних композицій і захисних покриттів на їх основі. Покращити якісні характеристики таких матеріалів можна шляхом введення до їх складу спеціальних додатків на основі оксидів та силікатів аморфної або кристалічної структури, які можуть впливати на температурний інтервал термоокисної деструкції зв'язуючого і на процеси взаємодії між компонентами при нагріванні і формуванні структури захисних покриттів.

Вони здатні утворювати легкоплавкі евтектики з силіційоксидом при нагріванні до відносно невисоких температур, втягувати до розплаву більш тугоплавкий компонент і прискорювати спікання матеріалу завдяки участі рідкої фази. До них належать Na_2O , K_2O , CaO , FeO , PbO , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , легкоплавке скло тощо.

Мінералізатори можуть утворювати тверді розчини з основними компонентами системи, яка спікається, створювати вакансії і сприяти дифузійному перенесенню, а також впливати на стехіометричне співвідношення компонентів. До них належать TiO_2 , MnO , MnO_2 тощо.

Зміцнювальні добавки здатні утворювати незначну кількість кристалічної фази, яка знаходиться на границях між кристалами основної фази, перешкоджаючи переносу маси від кристалу до кристалу. При цьому утворюється дрібнозернистий високоміцний матеріал з низьким вмістом закритих пор.

Прискорювальні добавки знижують температуру початку деструкції силіційорганічного зв'язуючого внаслідок каталітичної дії оксидного компоненту на зв'язуючий.

Сповільнювальні добавки інгібують процес деструкції силіційорганічного зв'язуючого завдяки утворенню нових хімічних зв'язків між окремими структурними фрагментами.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. В результаті досліджень встановлено, що в процесі нагрівання наповнених алюміній титан та хром оксидами силіційорганічних композицій відбувається інтенсивне зростання пористості матеріалу, особливо у температурному інтервалі деструкції зв'язуючого. Наявність великої кількості пор веде до зменшення суцільності покриттів і їх адгезії до різних за хімічним складом підкладок. Оскільки максимум пористості спостерігається у температурному інтервалі 723...973 К, то доцільно вводити до складу покриттів легкоплавкі добавки, здатні поступово розм'якшуватися і створювати малов'язку і неагресивну, стосовно покриття, рідку фазу, яка добре змочує і заповнює пори.

З усіх існуючих додатків найбільшою мірою цим вимогам відповідають легкоплавкі скла, які мають температуру розм'якшення нижче від 773 К. Легкоплавкими додатками можуть бути також плюмбумборосилікатні скла, в яких плюмбум оксид має ковалентний характер хімічного зв'язку і полегшує процес склоутворення. При виборі складників легкоплавких додатків необхідно враховувати температуру їх розм'якшення і розтікання у температурному інтервалі деструкції силіційорганічного зв'язуючого. Крім того, наявність рідкої фази у

композиціях буде підвищувати їх термічну стабільність завдяки створенню перешкоди виходу газоподібних продуктів деструкції зв'язуючого із маси покриття.

Мета роботи полягає у встановленні впливу модифікаторів на процеси фазоутворення в захисних покриттях на основі наповненого поліметилфенілсікоксану для збільшення вогнестійкості алюмінієвих сплавів в умовах пожежі.

Оскільки характерною особливістю склоподібного додатку є властивість заповнювати утворені у покритті пори, були проведені дослідження для визначення температур початку розм'якшення і розтікання і ТКЛР. Всі скла (крім №5, №6, табл.1) характеризуються низькою температурою розм'якшення внаслідок значного вмісту в них B_2O_3 . Незначний вміст SiO_2 суттєво розширює область склоутворення і одержані скла є менш гігроскопічними. Шихту готували зважуванням зерен з точністю до 0,01 г, які подрібнювалися до стану проходження крізь сито №08.

Для покриттів на основі силіційорганічного зв'язуючого в якості додатку можуть слугувати скла №1 і №2.

Скла були синтезовані в лабораторних умовах шляхом варіння шихти в печі з силітовими нагрівачами. Шихтові складники скла і деякі властивості наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Шихтові складники скла та їх властивості

№ з/п	Масова частка складників (у %)					ТКЛР $10^7 \cdot 1/K$	Температура розм'якшування	Температура розтікання
	SiO_2	B_2O_3	PbO	Fe_2O_3	Na_2O			
1	11,8	16,6	64,7	-	6,9	86	723	913
2	10,0	65	-	10	15	-	703	923
3	10,0	55	-	15	20	-	712	973
4	10,0	45	-	20	25	-	715	1023
5	14,3	11,2	73,8	-	0,7	90	813	1033
6	6,6	20,4	73,0	-	-	78	773	963

Поява у покриттях після нагрівання відкритих пор (до 15%) суттєво впливає на фізико-хімічні властивості захисних покриттів. Зменшити пористість покриттів, особливо відкрити, можна шляхом введення легкоплавкого скла і частково мінералізаторів на основі оксидів, які інтенсифікують процес утворення мінералу муліту. Кількість мінералізатора становить 1...3 мас.%, а легкоплавкого додатку 5...20 мас.%. Виходячи з цих міркувань був вибраний компонентний склад (табл. 2).

Таблиця 2

Стехиометрія вихідних композицій для захисних покриттів

№ складу покриття	KO-08	Al_2O_3	TiO_2	Легкоплавке скло, №					
				1	2	3	4	5	6
1	35	55	-	-	10	-	-	-	-
2	35	45	-	-	20	-	-	-	-
3	-	33	33	-	-	-	5	-	-
4	-	33	33	-	-	-	-	5	-
5	-	33	33	-	-	-	-	-	5
6	-	31	31	-	-	-	10	-	-

Покриття готували шляхом сумісного диспергування наповнювача на основі оксидів легкоплавкого додатку у середовищі силіційорганічного зв'язуючого у кульових млинах впродовж 150 год для досягнення розміру частинок наповнювача менше від 30 мкм.

Покриття наносили на поверхню матеріалів товщиною до 0,6...0,8 мм.

Затверднення покриттів можна досягти шляхом введення затверджувачів або термічних закріплювачів при температурі 523...573 К, яке забезпечує збільшення адгезійної міцності завдяки утворенню додаткових хімічних зв'язків між покриттям та підкладкою. Повільна швидкість нагрівання (0,5...1 К/хв) та витримка дають змогу одержати покриття із низьким рівнем внутрішніх напружень, при сушінні та затвердненні.

Нагрівання покриття до 573 К призводить до термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану з утворенням силоксанової сітки, яка є рентгеноаморфною і щільно зв'язує зерна наповнювача.

Подальше нагрівання композицій до 673 К призводить до завершення процесу термоокисної деструкції зв'язуючого. Екрануюча дія силоксанової сітки послаблена розчиненням силоксанових груп у розплаві скла. Заміна пльомбумборосилікатного скла на інше не призводить до суттєвих змін на дифрактограмах.

Термооброблення за температури 773 К призводить до часткової кристалізації кремнезему у вигляді β – кристобаліту. Мала кількість розплаву нездатна розчинити у собі всю кількість силоксанових груп.

Випалювання зразків за температури 873 К не вносить значних змін у дифрактограми. Це пов'язано відсутністю достатньої кількості силоксанових груп, твердофазова взаємодія яких з глиноземом призводить до утворення центрів кристалізації мінералу муліту.

Подальше нагрівання до 973 К призводить до суттєвих структурних і кристалохімічних змін досліджуваної системи.

Випалювання зразків за температури 973 К призводить до деяких змін фазового складу покриттів. Кристалізація β – кристобаліту є зовсім незначною, виділяється тільки з фону дифрактограми. Крім того, для композицій №5 і №6 (табл.2) з'явилася часткова кристалізація α – кристоболіту. На дифрактограмі склокомпозиції №6, виявлено кристалізацію β – кварцу. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що для склокомпозиції № 6 швидше настає насичення розплаву кремнеземом і взагалі на розчинність силоксанових груп у розплаві скла впливає його хімічний склад та в'язкість. Компонентний склад №6 характеризується найбільшим вмістом PbO та найменшим вмістом B_2O_3 .

Термооброблення за температури 973 К приводить до змін фазового складу та появи фази, що належить до мінералу муліту.

Подальше нагрівання до температури 1173 К приводить до значних змін фазового складу та структури композицій.

Введення пльомбумборосилікатного скла у кількості 20 мас.% викликає при нагріванні за температури від 873 К до 973 К розчинення Al_2O_3 у розплаві. Оскільки цей розплав є насичений також і кремнеземом, то при його охолодженні відбувається підвищена кристалізація мінералу муліту.

Внаслідок проведених фізико-хімічних досліджень встановлено, що наявність у покриттях легкоплавкого додатку у кількості 10 мас.% значно підвищує процеси кристалоутворення в них, та відповідно покращує при цьому експлуатаційні властивості покриттів. При подальшому нагріванні розплав скла насичується продуктом деструкції поліорганосилоксанів (SiO_2). Одночасно легкоплавке скло понижує температуру утворення силікатів, підвищують їх вміст у фазовому складі. Ці новоутворення відіграють головну роль у термічному захисті матеріалів від дії високих температур. Внаслідок такої взаємодії покриття перетворюються на скло керамічний матеріал, армований кристалами мінералів муліту та циркону, в якому знаходяться теж оплавлені залишкові зерна наповнювачів – Al_2O_3 .

В покриттях на основі наповненого алюміній оксидом і легкоплавким додатком поліметилфенілсилоксанового лаку відбуваються аналогічні процеси, як в покриттях № 2, №3, №5 і №6 (табл.2). Температура утворення «мулітової» фази знижується на 80 градусів порівняно із покриттями без додатку і становить 973 К. Механізм дії легкоплавкого додатку є аналогічним.

Механізм дії мінералізувальних і зміцнювальних додатків є близьким, за винятком того, що розміри новоутворених кристалів значно відрізняються при аналогічному їх вмісті в матеріалі. В якості мінералізаторів вибрано MnO, а зміцнювачів – CaO. Вміст додатку становить 2... 3 мас.%.

Процес утворення мінералу муліту у наповненому алюміній оксидом і титан оксидом поліметилфенілсилоксану Cr_2O_3 починається при нагріванні до температури 773 К, що на 80 градусів нижче, ніж без додатку і на 20 градусів вище, ніж з легкоплавким.

Висновок.

1) В процесі нагрівання наповнених силіційорганічного зв'язуючого з додатками TiO_2 відбуваються процеси взаємодії між компонентами покриттів з утворенням алюміній та хром силікатів. При цьому на 80... 100 градусів знижується температура початку утворення мулітової фази, і їх вміст зростає у 1,4... 1,6 раза порівняно з системами без додатку і в 2,0... 2,2 раза порівняно із системами з легкоплавкими додатками.

2) Пористість матеріалу менша порівняно з покриттями без додатку. Заміна TiO_2 на Cr_2O_3 призводить до зменшення розмірів кристалів мінералу муліту до 20...30 мкм.

Література:

1. **Бондарев К. Г.** Исследование в области создания новых материалов и изделий на основе стекла / Бондарев К. Г., Варшал Б. Г., Кисиленко Н. – М.: Химия. 1980. – С. 108-112.

2. **Брук Л. Б.** Стеклообразующая способность и полимеризация силикатных расплавов / Л. Б. Брук // Физика и химия стекла. –1986 –Т. 11. – №5. – С. 618-621.

3. **Веселов П. А., Харитонов Н. П., Аппен А. А.** и др. Изучение влияния стекол на свойства органосиликатных материалов. – В кн.: Защитные высокотемпературные покрытия. Л.: Наука, 1973. – с. 269-277.

4. **Гивлюд М. М.** Вплив оксидних додатків на властивості оксидної кераміки: матеріали української науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів». 27-29 вересня 2006 р. / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко, Н. І. Топилко; Державний хіміко-технологічний університет; Нац. Техніч. Університет «ХПИ». – Дніпропетровськ. 2006. – С 95.

5. **Гивлюд М. М.** Шляхи регулювання фазового складу та структури цирконвмісної кераміки / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко, П. І. Топилко // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка: науково-технічний збірник. – К. : т-во Знання України, 2006. – Вип. 22. – С 21-24.

Н.Н. Гивлюд, Ю.В. Гуцуляк, С.Я. Вовк

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

В статье рассмотрено влияние модификаторов на процессы фазообразования в огнезащитных покрытиях и их влияние на характеристики строительных конструкций из алюминиевых сплавов, а также экспериментально обоснована возможность использования разработанных рецептур для изготовления высокотемпературных и огнезащитных покрытий. Установлено, что при воздействии высоких температур покрытия, изготовленные согласно предложенным рецептурам с добавками легкоплавкого стекла, значительно повышают огнестойкость алюминиевых сплавов, а также существенно влияют на их адгезионную прочность и долговечность.

Ключевые слова: покрытие, легкоплавкие приложения, минерализатора, пористость, адгезионная прочность, мулитообразование.

N.N. Hivlyud, Yu.V. Hutsulyak, S.Y. Vovk

THE INFLUENCE OF MODIFIERS ON PHASE FORMATION PROCESSES IN FIRE PROTECTIVE COATINGS

The article deals with the influence of modifiers on phase formation processes in flame retardant coatings and their effect on qualities of the building structures made of aluminum alloys. An experimental basis for the manufacture of high-temperature and flame retardants is performed. It is found that the coatings made according to the proposed formulation with fusible glass, significantly increase fire resistance of aluminum alloys, as well as affects significantly their adhesive strength and durability.

Key words: coatings, fusible applications mineralizer, porosity, adhesion.