

*М. М. Гивлюд, д.т.н., проф., (Національний університет «Львівська політехніка»), ,  
Ю. В. Гуцуляк, к.т.н., доцент, С. Я. Вовк (Львівський державний університет безпеки  
життєдіяльності)*

## **ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТЯХ**

У статті 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 запропонованих рецептур 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 оксидного та силікатного складу аморфної або кристалічної структури, які можуть впливати на температурний інтервал термоокисної деструкції зв'язки і на процеси взаємодії між компонентами при нагріванні і формуванні структури захисних покриттів.

Вони здатні утворювати легкоплавкі евтектики з силіцію оксидом при нагріванні до відносно невисоких температур, втягувати до розплаву більш тугоплавкий компонент і прискорювати спікання матеріалу за рахунок рідкофазового спікання, або спікання за участю рідкої фази. До них належать  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , легкоплавкі скла та інші.

Мінералізатори можуть утворювати тверді розчини з основними компонентами системи, яка спікається, створювати вакансії і сприяти дифузійному переносу, а також впливати на стехіометрію компонентів. До них належать  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  та інші.

Зміцнюючі 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 дрібнозерний високоміцний матеріал з низьким вмістом закритих пор.

Прискорюючі добавки знижують температуру початку деструкції силіційорганічної зв'язки внаслідок каталітичної дії оксидного компоненту на зв'язку.

Сповільнюючі добавки інгібують процес деструкції силіційорганічної зв'язки за рахунок створення нових зв'язків між окремими структурними фрагментами.

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

Зі всіх 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 плюмбуму оксид має ковалентний характер зв'язку і полегшує процес склоутворення. При виборі складів легкоплавких додатків необхідно враховувати температуру їх розм'якшення і розтікання у температурному інтервалі деструкції силіційорганічної зв'язки. Крім того, присутність рідкої фази у композиціях буде підвищувати їх термічну стабільність завдяки створенню перешкоди виходу газоподібних продуктів деструкції зв'язки 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.

Скла були синтезовані в лабораторних умовах шляхом варіння шихти в печі з силітовими нагрівачами. Шихтові склади скел і декотрі властивості наведені у табл. 1.

*Таблиця 1*

*Шихтові склади скел та їх властивості*

№ з/п	Хімічний склад, мас. %					ТКЛР $10^7 \cdot 1/K$	Темпе- ратура розм'як- шування	Темпер- атура розті- кання
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O			
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

Шихту готували за допомогою розрахованих і зважених складників з точністю до 0,01г, які подрібнювалися до стану проходження через сито №08.

Оскільки характерною особливістю скловидного 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) 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 .

Для покриттів на основі силіційорганічних зв'язок в якості додатку можуть служити скла 1 і 2.

Наявність у покриттях після нагрівання відкритих пор (до 15%) суттєво впливає на фізико-хімічні властивості захисних покриттів. Зменшити пористість покриттів, особливо відкрити, можна шляхом введення легкоплавких скел і частково мінералізаторів оксидного типу, які інтенсифікують процеси мулітоутворення. Кількість мінералізатора складає 1...3 мас.%, а легкоплавкого додатку 5...20 мас.%. Виходячи з цих міркувань були вибрані склади вихідних композицій, які наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Склади вихідних композицій для захисних покриттів

№ склади	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 оксидного наповнювача і легкоплавкого додатку у середовищі силіційорганічної зв'язки у кульових млинах протягом 150 год для досягнення розміру частинок наповнювача менше від 30 мкм.

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

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

Нагрівання покриття до 573К веде до термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану з утворенням силоксанової сітки, яка є рентгеноаморфною і щільно зв'язує зерна наповнювача. Утворена сітка та скловидний матеріал створюють гало у середині дифрактограми з швидким зміщенням до ділянки малого значення кута.

Подальше нагрівання композицій до 673К приводить до завершення процесу термоокисної деструкції зв'язки. Екрануюча дія силоксанової сітки послаблена розчиненням силоксанових груп у розплаві скла. Заміна плюмбумборосилікатних скел на інші не приводить до суттєвих змін на дифрактограмах.

Термооброблення за температури 773К приводить до часткової кристалізації кремнезему у вигляді  $\beta$ -кристобаліту. Мала кількість розплаву нездатна розчинити у собі всю кількість силоксанових груп.

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

Подальше нагрівання до 973К приводить до суттєвих структурних і кристалохімічних змін дослідної системи.

Випалювання зразків за температури: 973К приводить до деяких змін фазового складу покриттів. Кристалізація  $\beta$ - кристобаліту є зовсім незначною, рефлекс  $d/n = 0,403$  нм виділяється тільки з фону дифрактограми. Крім того, для композицій із склами 5 і 6 з'явився невисокий рефлекс ( $d/n = 0,415$  нм), який свідчить про часткову кристалізацію  $\alpha$ - кристобаліту. На дифрактограмі композиції зі склом 6, на відміну від композицій зі склами 7 і 8, наявний рефлекс  $d/n = 0,334$  нм, що свідчить про кристалізацію  $\beta$ -кварцу. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що для композиції зі склом 6 швидше настає насичення розплаву кремнеземом і взагалі на розчинність силоксанових груп у розплаві скел впливає його хімічний склад та в'язкість. Склад скла 6 характеризується найбільшим вмістом  $8iO_2$  та найменшим вмістом  $B_2O_3$ .

Термооброблення за температури 973К приводить до змін фазового складу та появи мулітової фази.

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

Введення плюмбумборосилікатних скел у кількості 20 мас.% викликає при нагріванні за температури від 873 К до 973К сильне розчинення  $Al_2O_3$  у розплаві. Оскільки цей розплав є насичений також і кремнеземом, то при його охолодженні відбувається підвищена кристалізація 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 покращувати при цьому експлуатаційні властивості покриттів. При подальшому нагріванні розплав скла насичується продуктом деструкції поліорганосилоксанів ( $\text{SiO}_2$ ), що особливо цінно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Одночасно легкоплавкі скла понижують 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 муліту та циркону, в якому знаходяться тяж оплавлені залишкові зерна наповнювачів -  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В покриттях на основі наповненого оксидом алюмінію і легкоплавким додатком поліметилфенілсилоксанового лаку відбуваються аналогічні процеси, як в покриттях 2, 3, 5 і 6. Температура утворення мулітової фази знижується на 80 градусів порівняно із покриттями без додатку і складає 973К. Механізм дії легкоплавкого додатку є аналогічним.

Механізм дії мінералізуючих і зміцнюючих додатків є однаковим, за винятком того, що розміри новоутворених кристалів значно відрізняються при аналогічному їх вмісті в матеріалі. В якості мінералізуючого додатку вибрано  $\text{MnO}$ , а зміцнюючого -  $\text{CaO}$ . Вміст додатку складає 2.. .3 мас.%.

Процес мулітоутворення у наповненому оксидом алюмінію і титану оксидом поліметилфенілсилоксану  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 силіційелементорганічних зв'язок з додатками  $\text{TiO}_2$  відбуваються процеси взаємодії між компонентами покриття з утворенням силікатів алюмінію та хрому. При цьому на 80... 100 градусів знижується температура початку утворення мулітової фази, і їх вміст зростає у 1,4... 1,6 рази порівняно з системами без додатку і в 2,0... 2,2 рази порівняно із системами з легкоплавкими додатками.

2) Пористість матеріалу менша порівняно з покриттями без додатку. Заміна  $\text{TiO}_2$  на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводить до зменшення розмірів кристалів-муліта до 20...30 мкм.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:**

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. –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; укр. Державний хіміко-технологічний університет; Нац. Техніч. Університет «ХП». – 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.

**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.