

УДК 539.26:620.18:667.63

*О.І. Передрій^а, І.В. Ємченко^б, О.В. Пахолук^а, О.В. Шегинський^а***ВПЛИВ ТЕРМООБРОБЛЕННЯ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ
НАПОВНЕНОГО ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНУ**^а Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна^б Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів, Україна

Методами фізико-хімічного аналізу (комплексний термічний, рентгенофазовий, ІЧ-спектроскопії, рентгенівського мікроаналізу) досліджено вплив термооброблення на фазовий склад захисного покриття на основі поліалюмосилоксану, наповненого оксидами Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 та каоліном. Встановлено, що при нагріванні захисного покриття до температури вище від 573 К протікає термоокисна деструкція поліалюмосилоксану з утворенням армуючого кремній-кисневого каркаса, що забезпечує умови формування температурно- і вогнестійкого шару. Взаємодія між компонентами покриття відбувається за температури вище від 1223 К із утворенням муліту та циркону. Введення до складу композиції каолінового волокна під час нагрівання від 1223 К спричиняє інтенсивне утворення скловидної фази. Введення каоліну до складу покриття у кількості 10–20 мас.% збільшує тільки вміст мулітосиліманітової фази на 7–12 мас.%, що сприяє підвищенню температуростійкості покриттів. Встановлено, що введення до складу покриття 1–3 мас.% TiO_2 на 20–25% збільшує вміст силіманітомулітової та на 10–12% цирконової фаз, порівняно з покриттями без нього, та сприяє синтезу вищенаведених фаз і знижує температуру їх утворення на 50–60°.

Ключові слова: поліалюмосилоксан, захисне покриття, нагрівання, муліт, мулітосиліманіт, фазоутворення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-148-153

Вступ

Одним із пріоритетних методів захисту металевих конструкцій, що працюють під впливом високих температур, є використання високотемпературних і вогнестійких захисних покриттів на основі поліалюмосилоксанів, наповнених оксидами (Al_2O_3 , ZrO_2), силікатними компонентами (каолін, каолінове волокно) та мінералізатором (TiO_2). Розроблені матеріали за рахунок наявності у складі кремнієорганічного зв'язуючого, можуть надавати покриттям специфічних властивостей при їх формуванні та експлуатації у процесі високотемпературного нагрівання. Технічні та техніко-економічні властивості кремнієорганічних покриттів зумовлені термодинамічною стабільністю силоксанового зв'язку (Si–O). Для захисту металевих конструкцій застосовують поліорганосилоксани, що поєднують термостабільність та хімічну інертність кремній-кисневого каркаса з високи-

ми фізико-механічними властивостями [1–3]. Перспективним матеріалом для одержання температурно- і вогнестійких захисних покриттів є поліалюмосилоксановий лак (КО-978), якому властиві висока еластичність, гідрофобність, теплостійкість та адгезія до різних за природою матеріалів. Стабільність його властивостей у широкому інтервалі температур та здатність утворювати під час термоокисної деструкції реакційноздатний високодисперсний кремнезем обумовлюють значні переваги порівняно із органічними сполуками. Наявність алюмовмісних радикалів в основному ланцюзі дає можливість утворення нових високотемпературних і термостійких фаз за нижчих температур [4,5]. Проте, для одержання прогнозованих властивостей матеріалу необхідно чітко знати та розуміти усі процеси формоутворення, які відбуваються у покритті.

Методика експерименту

Об'єктом дослідження є композиції для захисних покриттів на основі поліалюмосилоксанового лаку КО-978 з наповнювачами (алюміній, цирконій(IV) оксиди), каоліном, каоліновим волокном і мінералізатором (титан(IV) оксид) таких складів: склад № 1: КО-978 30,0%; Al_2O_3 30,0%; ZrO_2 36,5%; каолінове волокно 3,5%; склад № 2: КО-978 30,0%; Al_2O_3 40,0%; ZrO_2 11,5%; каолінове волокно 3,5%; каолін 15,0%; склад № 3: КО-978 30,0%; Al_2O_3 30,0%; ZrO_2 22,0%; каолінове волокно 3,5%; каолін 12,5%; TiO_2 2%.

Якісний та кількісний фазовий склад досліджуваних матеріалів визначався за допомогою рентгенофазового аналізу (за методом порошків) (РФА), завдяки якому здійснювали ідентифікацію фаз, досліджували структурні перетворення у покриттях в процесі їх термооброблення. Для виконання даного аналізу використовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-3 із CuK_{α} -випромінюванням з рентгенівською трубкою типу БСВ-11 за напруги 30 кВ і анодному струмі 12 мА. Для виконання аналізу проби матеріалів подрібнювалися до повного проходження залишку через сито № 0063. Одержаний порошок поміщався у стандартну кювету, яка розташовувалася на гоніометричному пристрої ГУР-5, забезпеченому приставкою ГП-4 для зйомки полікристалічних речовин з обертанням зі швидкістю 66 об./хв у власній площині. Детектором рентгенівського випромінювання слугував сцинтиляційний лічильник зі швидкістю підрахунку 500 імп/с. Гоніометр забезпечував обертання лічильника зі швидкістю 1 град/хв. Рентгенограми записувалися з інтервалами кутів 2θ , що дорівнював $6-60^\circ$. Структурні складові ідентифікували за допомогою порівняння міжплощинних відстаней та інтенсивностей максимумів дифрактограм проби з даними картотеки ASTM [6]. Вміст мінералів у пробі визначали за існуючою залежністю інтенсивності дифракційного максимуму від концентрації кожної кристалічної фази. Структуру захисних покриттів вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопічних досліджень, які є доповненням до рентгенофазових під час дослідження рентгеноаморфних сполук. ІЧ-спектроскопічні дослідження проб здійснювали із використанням спектрофотометра «SPECORD-75-IR» методом нанесення на кристали KBr суспензії, одержаної шляхом змішування подрібненого матеріалу в ізопропіловому спирті.

Диференціально-термічним аналізом (ДТА)

визначали напрям і величину зміни ентальпії, пов'язаної з хімічними реакціями, що перебігають під дією тепла, зміну стану та перетворення фаз у пробі, що досліджується. Динаміку зміни маси проби під час нагрівання визначали за допомогою термогравіметричних вимірювань. За кривими термогравіметричних вимірювань виконували стехіометричні розрахунки і визначали зміну маси проби з високим ступенем точності. Але повної характеристики явищ, що відбуваються в покриттях під час їх нагрівання і охолодження, метод диференціально-термічного аналізу дати не може. Тому для підтвердження отриманих результатів використовували методи ІЧ-спектроскопії та РФА.

Результати та їх обговорення

На кривій ДТА композиції «поліалюмосилоксан- Al_2O_3 - ZrO_2 -каолінове волокно» зафіксовано п'ять екзоефектів з максимумами за температури нагрівання 827, 913, 1051, 1393 і 1523 К (рис. 1).

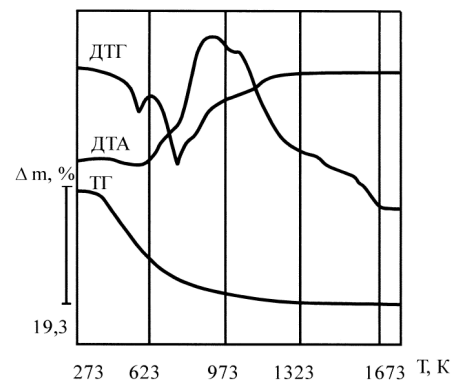


Рис. 1. Комплексний термічний аналіз композиції «поліалюмосилоксан- Al_2O_3 - ZrO_2 -каолінове волокно» (склад № 1)

Термоокисна деструкція поліалюмосилоксану обумовлює появу першого екзотермічного ефекту і відповідну втрату маси. На процес деструкції метильних радикалів накладаються екзоефекти деструкції фенільних радикалів з максимумами за температури нагрівання 913 К і 1051 К. Деструкція поліалюмосилоксану завершується за температури нагрівання 1083 К. Початок екзоефекту за температури 1285 К відповідає структурним перетворенням в утвореному кремній-кисневому каркасі та початку кристалізації силіманіто-мулітової фази, яка, очевидно, утворюється із високоактивних продуктів термоокиснювальної деструкції поліалюмосилоксану. Екзоефект з максимумом за температури на-

грівання 1393 К можна віднести до кристалізації силіманіту та муліту із алюмінію оксиду і утвореного кремнезему, а за 1573 К – цирконової фази. Перегин кривої ДТА за температури нагрівання 1528 К можна віднести до утворення у складі покриття силіманітової фази.

Слід відзначити, що введення до складу композиції каолінового волокна призводить до інтенсивного утворення скловидної фази (під час нагрівання від 1223 К), про що свідчить круте падіння кривої ДТА.

Результати комплексного термічного аналізу підтверджуються рентгенофазовими дослідженнями. Дифрактограма наповненого Al_2O_3 , ZrO_2 і каоліновим волокном поліалюмосилоксану у вихідному стані надана на рис. 2,а. Дані ДТА і РФА підтверджуються ІЧ-спектроскопічним аналізом (рис. 2,б).

Нагрівання до температури 1073 К (рис. 2,а, крива 2) призводить до підвищення інтенсивності рефлексів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 -, θ - і γ -високотемпературному Al_2O_3 , що утворилися із продукту деструкції поліалюмосилоксану. Підвищення

температури до 1373 К призведе до появи дифракційних максимумів з $d/n=0,537$; 0,336; 0,285; 0,256; 0,230; 0,188; 0,211 нм, які відповідають рефлексам силіманіту і муліту. Нагрівання до температури 1573 К супроводжується зменшенням інтенсивності рефлексів χ - і $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ і утворенням в системі β -кristобаліту ($d/n=0,405$ нм). При нагріванні до температури 1773 К в системі відбувається повна взаємодія кремнезему, Al_2O_3 і ZrO_2 з утворенням муліту і циркону. Рефлекси β -кristобаліту зникають повністю (рис. 2,а, крива 4).

При нагріванні наповненого каоліновим волокном, Al_2O_3 і ZrO_2 поліалюмосилоксану в інтервалі температур 573–1083 К протікає деструкція поліалюмосилоксану з утворенням високодисперсного аморфного кремнезему та χ -, θ - і γ -високотемпературного Al_2O_3 . Зниження на 190 градусів температури завершення деструкції плівкоутворювача можна пояснити каталітичною дією наповнювача на поліалюмосилоксан.

Зміна фазового складу наповненого Al_2O_3 , ZrO_2 і каоліновим волокном поліалюмосилоксану в процесі нагрівання доводить, що спочатку за температури вище від 1273 К відбувається процес мулітоутворення із продуктів термоокисної деструкції поліалюмосилоксану, який продовжується далі внаслідок взаємодії алюмінію і цирконію(IV) оксидів із кремній-кисневою матрицею. Нагрівання покриттів за температури вище 1285 К супроводжується кристалізацією муліту і β -кristобаліту. Подальше нагрівання покриття вище від 1523 К приводить до утворення в його складі цирконової фази. Фазовий склад покриття після нагрівання до температури 1773 К є таким, мас. %: муліт 25, циркон 31, Al_2O_3 14, ZrO_2 14, SiO_2 3, склофаза 13. Збільшення вмісту склофази у покритті зумовлено плавленням волокна.

В композиції «поліалюмосилоксан– Al_2O_3 – ZrO_2 –каолінове волокно–каолін» при нагріванні проходять аналогічні процеси з додатковим накладанням термічних ефектів глинистої складової (рис. 3). За результатами ДТА встановлено, що в інтервалі температур 823–1073 К протікає дегідратація каоліну, що приводить до послаблення зв'язку між іонами у кристалічній решітці каоліну.

Подальше нагрівання утвореного метакалініту ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) спричиняє гострий екзотермічний пік за температури 1253 К, що обумовлено появою нової кристалічної фази – муліту. Наявність останнього може стабілізувати кристалічну структуру покриття, що сприяє збільшенню

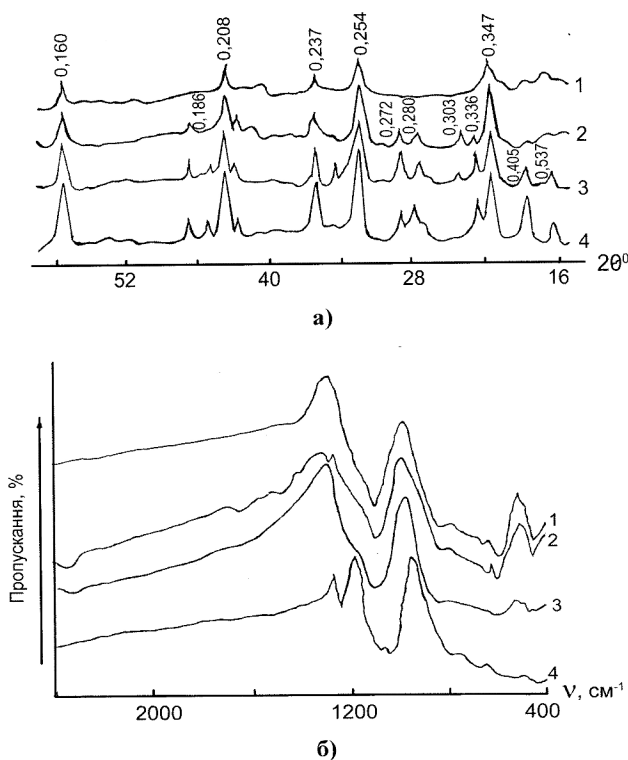


Рис. 2. Дифрактограми (а) і ІЧ-спектри (б) композиції «поліалюмосилоксан– Al_2O_3 – ZrO_2 –каолінове волокно» (склад № 1) в процесі нагрівання за температур: 1 – вихідна; 2 – 1073 К; 3 – 1373 К; 4 – 1773 К

ню термостабільності матеріалу у процесі «нагрівання—охолодження». Цирконова фаза утворюється за температури нагрівання вище 1573 К. Згідно із даними РФА фазовий склад вихідної композиції поданий малоінтенсивними рефлексами наповнювача за рахунок його екранізації плівкоутворювачем. Нагрівання композиції до температури 873 К, згідно із даними ДТА (рис. 3), спричиняє температурну деструкцію поліалюмосилоксану, тому на дифрактограмі рефлекси наповнювача виражені інтенсивніше.

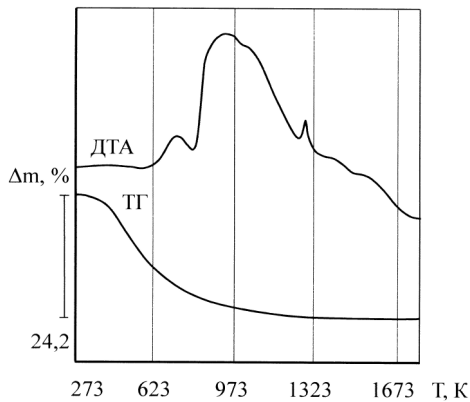


Рис. 3. Термограма та крива втрати маси покриття на основі системи «поліалюмосилоксан— Al_2O_3 — ZrO_2 —каолінове волокно—каолін» (склад № 2)

Підвищення температури нагрівання до 1273 К призводить до появи на дифрактограмі, окрім рефлексів вихідного наповнювача, дифракційних максимумів α - Al_2O_3 ($d/n=0,346$; 0,255; 0,239; 0,208 нм), ν - Al_2O_3 ($d/n=0,283$; 0,230; 0,200; 0,154 нм) та Al_2O_3 ($d/n=0,303$; 0,279; 0,243; 0,211; 0,187 нм). Всі ці рефлекси накладаються

один на одного, утворюючи гало, яке не дає можливості оцінити кількісне співвідношення окремих фаз. На дифрактограмі присутні слабкоінтенсивні рефлекси з $d/n=0,537$; 0,342; 0,337; 0,255; 0,230; 0,211; 0,188; 0,169 нм, що характерні для силіманітової та мулітової фаз, що можуть утворитися із метаксаолініту та продукту деструкції поліалюмосилоксану. Цирконова фаза утворюється при нагріванні до температури 1573 К.

Нагрівання покриття до температури вище від 1373 К приводить до різкого збільшення вмісту силіманіту та муліту за рахунок взаємодії алюмінію оксиду із кремній-кисневим залишком плівкоутворювача. Наявність у складі покриття скловидної фази сприяє розчиненню у ній β -кristобаліту, який утворюється у процесі деструкції каоліну, тому його рефлекси мало інтенсивні. Збільшення температури нагрівання покриття до 1673 К характеризується інтенсивною взаємодією між компонентами та значним збільшенням вмісту мулітосиліманітової та цирконової фаз [7,8].

На дифрактограмі присутні рефлекси, які відповідають вищевказаним фазам, а також непрореагованому наповнювачу (Al_2O_3 , ZrO_2) і частково β -кristобаліту (рис. 4). Необхідно відзначити, що дифракційних максимумів каолінового волокна або продуктів його нагрівання не виявлено. Нагрівання покриття до температури 1773 К приводить тільки до часткового збільшення інтенсивності рефлексів мулітосиліманітової та цирконової фаз (рис. 4).

Уведення каоліну до складу покриття у кількості 10–20 мас.% збільшує тільки вміст мулітосиліманітової фази на 7–12 мас.%.

Для інтенсифікації процесу взаємодії між компонентами покриття при нагріванні до його складу вводили модифікатори. Ефективним для

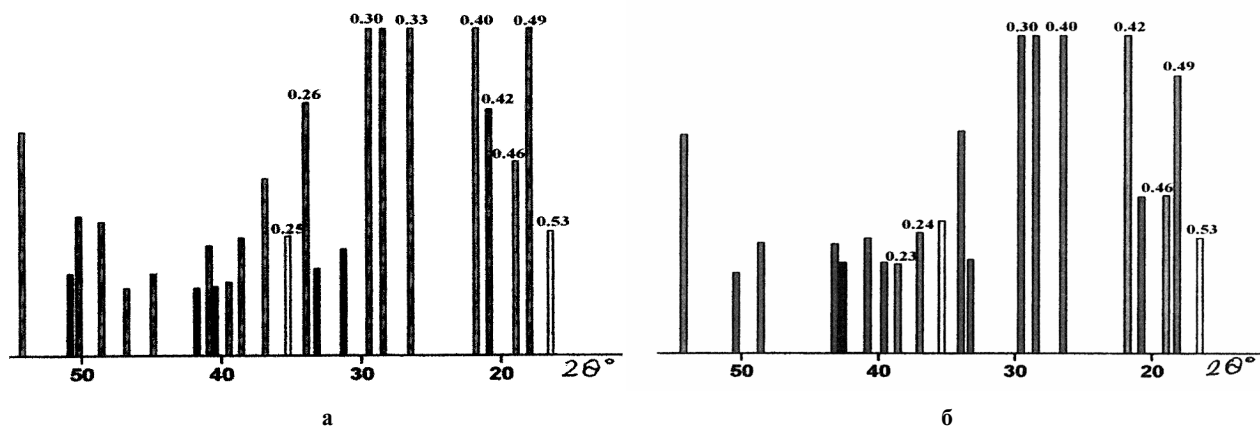


Рис. 4. Штрих-дифрактограми покриття на основі системи «поліалюмосилоксан— Al_2O_3 — ZrO_2 —каолінове волокно—каолін» (склад № 2) при нагріванні до температури: а – 1673 К; б – 1773 К

цих складів покриттів виявився TiO_2 у кількості 1–3 мас. % (покриття складу № 3). Згідно із даними ДТА нагрівання до температури 1273 К не спричиняє змін кривої ДТА. За температури нагрівання вище від 1310 К на кривій ДТА з'являється додатково екзоэффект з максимумом за температури нагрівання 1330 К, що можна віднести до утворення мулітосиліманітової фази із продукту деструкції поліалюмосилоксану та наповнювача (Al_2O_3). Екзоэффект утворення цирконової фази зміщується до температури 1523 К. Тому, можна констатувати, що введення до складу покриття TiO_2 на 60 градусів знижує температуру синтезу мулітосиліманітової та на 50 градусів – цирконової фази. Відповідно до даних РФА, структура покриття при нагріванні до температури 1673 К представлена мулітосиліманітовою, цирконовою фазами та залишками непрореагованого наповнювача. Нагрівання покриття до температури 1773 К призводить до збільшення інтенсивності рефлексів цирконової та, особливо, мулітосиліманітової фаз, порівняно з покриттями без вказаного додатку (рис. 5).

Наявність у складі покриття мулітосиліманітової ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ з $d/n=0,540$; 0,342; 0,337; 0,280; 0,255; 0,240; 0,210 нм) та цирконової ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ з $d/n=0,460$; 0,310; 0,252; 0,207 нм) фаз у якості армуючого компонента позитивно впливає на температуростійкі властивості матеріалу, що створює принципову можливість синтезу захисних покриттів на основі вивчених композицій.

Необхідно відзначити, що введення до скла-

ду покриття 1–3 мас. % TiO_2 на 20–25% збільшує вміст силіманітомулітової та на 10–12% цирконової фаз, порівняно з покриттями без нього.

Рентгенофазовим аналізом підтверджена наявність у складі покриття силіманіту та муліту не можливо через близькість їх дифракційних максимумів. Тому для їх ідентифікації доцільно використовувати спектральний аналіз, оскільки для муліту характерним є поглинання в інтервалі частот $670\text{--}700\text{ см}^{-1}$, а для силіманіту – 690 см^{-1} .

Висновки

Методами фізико-хімічного аналізу нами встановлено, що при нагріванні вихідних композицій на основі наповненого Al_2O_3 , ZiO_2 , каоліном, каоліновим волокном поліалюмосилоксану у складі покриття утворюються температурно- і вогнестійкі мулітосиліманітова та цирконова фази. За температури нагрівання вище від 573 К у захисному покритті протікає термоокиснювальна деструкція плівкоутворювача та розклад каоліну, з якого за температури нагрівання 1223 К утворюється первинний голчастий муліт, за температури вище від 1273 К – призматичні кристали муліту із продуктів деструкції поліалюмосилоксану. За температури нагрівання 1673 К структура покриття складається із щільно переплетених кристалів муліту, пластинчастих – циркону, залишків непрореагованого оксидного наповнювача і пор. Введення каоліну збільшує вміст муліту на 5–7 мас. %, що підвищує температуростійкість покриттів, а введення TiO_2 знижує температуру силікатоутворення на 50–60 градусів, що є економічно доцільним.

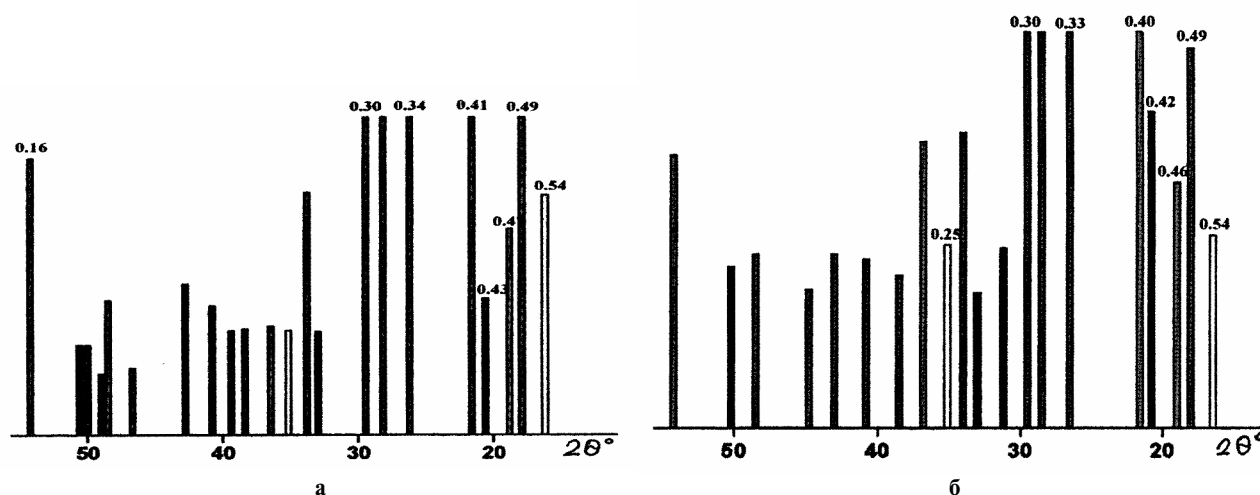


Рис. 5. Штрих-дифрактограми покриття на основі системи «поліалюмосилоксан– Al_2O_3 – ZiO_2 –каолінове волокно–каолін– TiO_2 » (склад № 3) при нагріванні до температури: а – 1673 К; б – 1773 К

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Morgan A.B. The future of flame retardant polymers – unmet needs and likely new approaches // *Polym. Rev.* – 2019. – Vol.59. – P.25-54.
2. Flame retardancy of silicone-based materials / Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.-M., Ganachaud F. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2009. – Vol.94. – P.465-495.
3. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review // *J. Mater. Chem. A.* – 2019. – Vol.7. – P.1936-1963.
4. Polymer-derived ceramic and ceramic-like coatings: innovative solutions for real problems / Barroso G.S., Li Q., Motz G., Bordia R.K. // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2017. – Vol.96. – P.42-49.
5. Witucki G.L. Formulating options for polysiloxane coatings // *J. Prot. Coat. Linings.* – 2013. – P. 35-43.
6. Merezhko N., Zolotareva, O., Shulga O. Thermal analysis and IR-spectroscopic research into interaction between organosilicon compounds and nonmetallic materials // *East. Eur. J. Enterprise Technol.* – 2017. – No. 2/6 (86). – P.33-38.
7. Передрий О.І., Ємченко І.В. Формування структури захисного покриття на основі наповненого поліалюмосилоксану під час нагрівання // *Вісн. Хмельницького нац. ун-ту. Серія: техн. науки.* – 2017. – № 3. – С.53-60.
8. Peredriy O., Pakholiuk O. Research of hydrophysical properties of coatings based on full aluminosiloxane polymer // *Sci. Bull. Nat. Mining Univ.* – 2016. – No. 2(152). – P.19-23.

Надійшла до редакції 08.01.2020

THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE PHASE COMPOSITION OF COATINGS BASED ON FULL ALUMINOSILOXANE POLYMER

O.I. Peredriy ^{a, *}, I.V. Yemchenko ^b, O.V. Pakholiuk ^a, O.V. Sheginsky ^a

^a Lutsk National Technical University, Lutsk, Ukraine

^b Lviv University of Trade and Economics, Lviv, Ukraine

* e-mail: o.peredriy@lntu.edu.ua

The methods of physical and chemical analysis (complex thermal analysis, X-ray diffraction study, IR spectroscopy and X-ray microanalysis) were used to investigate the effect of heat treatment on the changes in phase composition of the protective coating based on aluminosiloxane polymer filled with Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ and kaolin oxides. It is stated that a thermal oxidative destruction of aluminosiloxane polymer with the formation of a reinforcing silicon-oxygen skeleton occurs during the heating of a protective coating to a temperature of more than 573 K. This provides conditions for the formation of a temperature- and fire-resistant layer. The interaction between the components of the coating proceeds at the temperatures of above 1223 K with the formation of mullite and zircon. The introduction of kaolin fiber into the composition during heating from 1223 K causes intense formation of a vitreous phase. The addition of kaolin to the composition of the coating in the amount of 10–20 wt.% increases only the content of the mullite–sillimanite phase by 7–12 wt.%, which leads to an increase in the temperature resistance of the coatings. It is established that the introduction of 1–3 wt.% TiO₂ into the coating composition increases the content of sillimanite and zircon phases by 20–25% and 10–12% respectively, as compared to the coatings without titania. In addition, the introduction of TiO₂ facilitates the synthesis of the above-mentioned phases and reduces their formation temperatures by 50–60°.

Keywords: aluminosiloxane polymer; protective coating; heating; mullite; sillimanite; phase formation.

REFERENCES

1. Morgan A.B. The future of flame retardant polymers – unmet needs and likely new approaches. *Polymer Reviews*, 2019, vol. 59, pp. 25-54.
2. Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.-M., Ganachaud F. Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, vol. 94, pp. 465-495.
3. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. Polymeric and ceramic silicon-based coatings – a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, vol. 7, pp. 1936-1963.
4. Barroso G.S., Li Q., Motz G., Bordia R.K. Polymer-derived ceramic and ceramic-like coatings: innovative solutions for real problems. *American Ceramic Society Bulletin*, 2017, vol. 96, pp. 42-49.
5. Witucki G.L. Formulating options for polysiloxane coatings. *Journal of Protective Coatings and Linings*, 2013, pp. 35-43.
6. Merezhko N., Zolotareva, O., Shulga O. Thermal analysis and IR-spectroscopic research into interaction between organosilicon compounds and nonmetallic materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, no. 2/6 (86), pp. 33-38.
7. Peredriy O., Yemchenko I. Formuvannya struktury zakhysnogo pokrytt'ya na osnovi napovnenogo polialiumosyloksanu pid chas nagrivan'nya [Formation of a protective coating structure based on filled aluminosiloxane polymer during heating]. *Visnyk Khmelnytskogo Natsionalnogo Universytetu. Seriya Tekhnichni Nauky*, 2017, no. 3, pp. 53-60. (in Ukrainian).
8. Peredriy O., Pakholiuk O. Research of hydrophysical properties of coatings based on full aluminosiloxane polymer. *Scientific Bulletin of National Mining University*, 2016, no. 2(152), pp. 19-23. (in Ukrainian).