

*М.М. Гивлюд, д-р техн. наук, професор, О.І. Башинський, канд. техн. наук, доцент,  
М.З. Пелешко, канд. техн. наук  
(Національний університет «Львівська політехніка»,  
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

### **ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ФОРМУВАННЯ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ТЕРМІЧНІ І ДЕФОРМАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАЛІЗОБЕТОНУ**

Показана можливість одержання захисних покриттів із високими ізолюючими властивостями на основі силіційелементорганічних сполук. Встановлено технологічні параметри отримання захисних покриттів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану на поверхні бетону та залізобетону. Вивчено вплив складу захисного покриття та добавок на термічний коефіцієнт лінійного розширення, що є передумовою створення надійного адгезійного контакту між основою і покриттям у процесі нагрівання в умовах пожежі. Досліджено зміну деформативних характеристик захищеного залізобетону в інтервалі температур 293-1273 К.

**Ключові слова:** захисне покриття, мікротвердість, режим затвердіння, термічне розширення, пористість, модуль пружності.

*Н.Н. Гивлюд, О.И. Башинский, М.З. Пелешко*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОБЕТОНА**

Показана возможность получения защитных покрытий с высокими изолирующими свойствами на основе силицийэлементорганических соединений. Установлены технологические параметры получения защитных покрытий на основе наполненного полиметилфенилсилоксана на поверхности бетона и железобетона. Изучено влияние состава защитного покрытия и добавок на термический коэффициент линейного расширения, что является предпосылкой создания независимого адгезийного контакта между основой и покрытием в процессе нагрева в условиях пожара. Исследовано изменение деформативных характеристик защищенного железобетона в интервале температур 293-1273 К.

**Ключевые слова:** защитное покрытие, микротвердость, режим твердения, термическое расширение, пористость, модуль упругости.

*M. M. Gyvlyud, O. I. Bashynskyi, M. Z. Peleshko*

### **RESEARCH OF CONDITIONS OF FIREPROOF COATING FORMATION AND ITS INFLUENCE ON THERMAL AND DEFORMATIONAL CHARACTERISTICS OF FERROCONCRETE**

The way to produce protective coatings with high isolated characteristics on basis of silicon organic compounds has been shown. Technological parameters for the creating of protective coatings on basis of filled polymethyl siloxane on surface of concrete and ferroconcrete have been established. The influence of ingredients of protective coating and adding on thermal coefficient of the linear expansion, which is a prerequisite of creating of reliable adhesion contact between the basis and coating during the heating process in fire conditions, have been studied. The change of deformational characteristics of protective ferroconcrete in temperature range 293-1273 has been analyzed.

**Key words:** protective coatings, micro hardness, solidification mode, thermal expansion, porosity, elasticity module.

**Постановка проблеми.** Наукові та техніко-економічні прогнози на найближчі десятиліття свідчать про необхідність подальшого покращення якості конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високих температур. Цього можна досягти шляхом раціонального добору компонентного складу, а також модифікування поверхні матеріалів. В даний час відбувається корінна переорієнтація поглядів матеріалознавства на проблему довговічності та експлуатаційної надійності захисних покриттів на різних видах зв'язок, які можуть працювати в умовах підвищених температур та дії вогню.

Головним фактором, який впливає на будівельні конструкції при високих температурах є втрата їх експлуатаційної здатності і як результат – руйнування. Дія високої температури та механічних навантажень призводить до створення в конструкціях деформацій теплового розширення, зсідання і повзучості. В процесі нагрівання і дії високих температур на довговічність конструкційних матеріалів із захисними покриттями суттєво впливає фазовий склад зв'язки і наповнювача через різницю термомеханічних властивостей. Напруження, які виникають внаслідок температурного градієнта при нагріванні матеріалу, можуть призвести до руйнування. Також, важливим елементом, що впливає на поведінку конструкцій при нагріванні, є вид армуючого кристалічного компонента та його поведінка в умовах нагрівання.

**Аналіз останніх досліджень** і публікацій підтверджує, що термомеханічні властивості наповнених силіційелементорганічних покриттів визначаються структурними і фазовими переходами в процесі їх синтезу під час довготривалої експлуатації в умовах високих температур. Поліфункціональні захисні покриття на основі оксидних наповнювачів і полісилоксанів є технологічними і широко використовуються у світовій практиці [1, 2]. Однак, зазначені матеріали мають низьку термостійкість внаслідок гетерофазної будови і значного вмісту в них кристобаліту.

Одержати вихідні композиції для захисних покриттів із високими ізолюючими властивостями можливо на основі наповнених оксидними компонентами силіцій елементорганічних сполук. Оксидні наповнювачі сумісні із зазначеними полімерними матеріалами і діють як інгібітори або каталізатори корозії. Взаємодія компонентів захисного покриття між собою і матеріалом підкладки суттєво впливає на їх експлуатаційні властивості [3, 4]. Надійність і довговічність захисту залежить від складу вихідних компонентів, способу їх одержання і агресивності корозійного середовища, а також температурного інтервалу експлуатації.

Вогнезахисні покриття бетонних поверхонь відрізняються від звичайних цементно-піщаних шпаклівок відсутністю в їх складах портландцементної зв'язки і кварцового заповнювача. Відомо [1], що при твердненні портландцементу виділяється кальцію гідроксид, який при нагріванні вище від 793К розкладається з утворенням кальцію оксиду, а в умовах гасіння пожежі водою проходить обернена реакція зі збільшенням об'єму продукту гідратації у 2 рази, що в кінцевому результаті веде до поверхневого руйнування конструкції.

Разом з тим вирішення проблеми, пов'язаної із одержанням вихідних композицій для захисних покриттів потребує вивчення механізму і кінетики процесу в лабораторних і промислових умовах, а також їх поведінки в умовах високотемпературного нагрівання.

**Мета роботи** полягає у вивченні процесу одержання вихідних композицій для наповнених захисних покриттів, зміни фазового складу, термічних і міцнісних характеристик при нагріванні.

**Результати досліджень.** Об'єктами досліджень було вибрано силіцій елементорганічний лак (КО-08), мінеральні наповнювачі (оксиди алюмінію і цирконію, каолін), мінералізатори спікання ( $\text{FeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ).

Властивості покриттів значною мірою залежать від технологічного режиму нанесення на поверхню матеріалу та умов затвердіння.

Встановлено, що після нанесення вихідної композиції на поверхню матеріалу проходить випаровування органічного розчинника, в якому розчиняється поліметилфенілсилоксанова смола та проходить повна полімеризація зв'язки з утворенням міцної плівки. Поліметилфенілсилоксан виконує роль матриці, а дисперсним наповнювачем є алюмінію, цирконію оксиди та каолін. Залежно від виду наповнювача та його вмісту у складі покриття, його мікротвердість, як критерій ступеня затвердіння, може змінюватись у широких межах.

З урахуванням результатів попередніх досліджень [2], для отримання захисних покриттів досліджено вплив режиму тверднення на його мікротвердість. Для цього вибрано такі режими:

- 1) 2 години при температурі 353 К;
- 2) 1 година при температурі 423 К;
- 3) 0,5 години при температурі 473 К;
- 4) 24 години при кліматичній температурі 293 К.

Результати досліджень наведено у табл. 1.

Аналіз результатів табл. 1 показує, що найвищі показники мікротвердості захисних покриттів отримано за 2 режимом тверднення (232,3...241,5 МПа). Його значення, в основному, залежить від виду наповнювача. Збільшення вмісту каоліну у складі покриття веде до часткового зниження мікротвердості, але його значення компенсується введенням  $ZrO_2$ , який має високу мікротвердість. Найнижчі показники мікротвердості мають покриття, які тверднули за 4 режимом. Але, із врахуванням технологічних умов тверднення за попередніми режимами та достатньо високих показників мікротвердості (207,2...214,5 МПа), технічних можливостей, для отримання захисних покриттів в природних умовах можна використати достатньо простий режим, а саме – 24 години при кімнатній температурі.

**Таблиця 1**

*Залежність мікротвердості захисного покриття від режиму тверднення*

№ складу покриття	Мікротвердість, МПа			
	Режим тверднення			
	1	2	3	4
КО-08 + $Al_2O_3$	227,1	241,5	232,7	212,1
КО-08 + $Al_2O_3$ + $ZrO_2$	225,3	239,3	231,5	210,2
КО-08 + $Al_2O_3$ +каолін	221,7	237,1	229,5	208,7
КО-08 + $ZrO_2$ +каолін	219,3	238,7	230,3	209,5
КО-08 + $Al_2O_3$ + $ZrO_2$ +каолін	218,3	232,3	230,1	207,2
КО-08 + $Al_2O_3$ + $ZrO_2$ +FeO	215,3	235,5	232,5	214,5

Суть нанесення вихідних композицій як захисних покриттів така. На попередньо висушену до вологості не вище 3 мас.% поверхню бетону, очищену від пилу та відколів, за допомогою пульверизатора наносять шар композиції товщиною 0,6...0,8 мм. Кращі результати у сенсі захисного покриття отримують при пошаровому нанесенні композиції у 2 або 3 прийоми товщиною шарів відповідно 0,2 та 0,3 мм кожний. Необхідно врахувати, що після кожного нанесення необхідне витримування протягом 4...5 годин. Затвердіння рекомендується проводити після кінцевого нанесення – 24 години при температурі  $293 \pm 5$  К.

Важливою умовою формування надійного захисного шару є значення термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) завдяки створенню адгезійного контакту на межі покриття-підкладка. Наявність у складі вихідних композицій поліметилфенілсилоксанового компонента при нагріванні призводить до зсідання матеріалу (табл. 2).

**Таблиця 2**

*Лінійне зсідання захисних покриттів у процесі нагрівання*

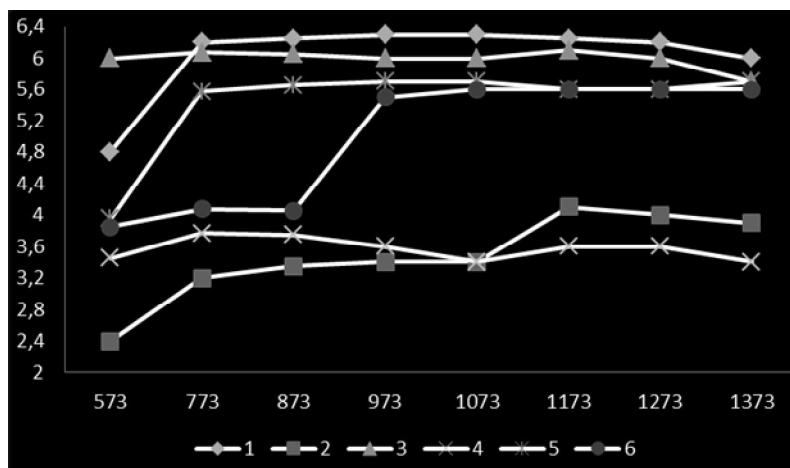
Покриття складу	Зсідання в інтервалі температур (%)			
	373-473 К	473-573 К	573-1073 К	1073-1273 К
КО-08 + $Al_2O_3$	0,38-0,42	1,14-1,17	2,73-2,89	5,28-5,35
КО-08 + $ZrO_2$	0,22-0,26	0,68-0,72	2,60-2,74	4,50-4,62
КО-08 + $Al_2O_3$ + $ZrO_2$	0,14-0,17	0,06-0,08	1,54-1,63	2,74-2,81

Дані табл. 2 свідчать, що максимальне зсідання зразків відбувається в температурному інтервалі термоокисної деструкції зв'язки (1073-1273 К). Нагрівання покриттів до 1473 К практично не впливає на їх зсідання завдяки утворенню матричного-оксидного матеріалу.

Однією з основних причин руйнування матеріалу може бути різниця в температурних коефіцієнтах лінійного розширення фаз, які входять у багатофазове покриття і спричиняють підвищення напружень на межі цих фаз при зміні температури.

Відомо, що ТКЛР не є постійним за будь-якої температури. Для більшості керамічних матеріалів він підвищується із зростанням температури. Значення ТКЛР різних видів технічної кераміки коливається в досить широкому діапазоні – від 0,1 до  $(13-14) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Визначення ТКЛР покриттів проводили дилатометричним методом на матеріалах, попередньо випалених при температурі 1073 і 1273 К (рис. 1).

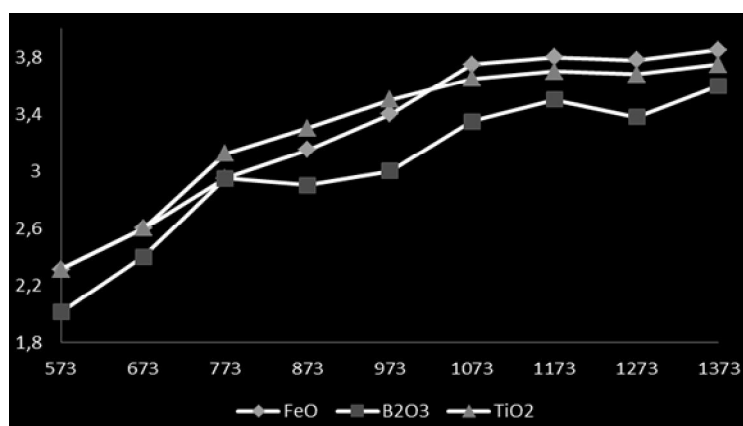


**Рисунок 1** – Температурне розширення покриттів на основі систем:  
 1 –  $\text{KO-08} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{KO-08} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ; 3 –  $\text{KO-08} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{каолін}$ ; 4 –  $\text{KO-08} + \text{ZrO}_2 + \text{каолін}$ ; 5 –  $\text{KO-08} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{каолін}$ ; 6 –  $\text{KO-08} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{FeO}$

Згідно з цими даними, ТКЛР покриття, термообробленого за температури 1073 К, практично не змінюється (крива 1). Підвищення температури випалу до 1173 К характеризується наявністю екстремуму на кривій залежності ТКЛР (крива 2), при температурі 873 К – характерне для модифікаційного переходу  $\beta\text{-SiO}_2 \rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ .

Введення до складу покриття каоліну суттєво змінює хід кривої термічного розширення (крива 3), на якій спостерігається тільки один максимум при температурі 1233 К, що відповідає процесу його дегідратації з утворенням метакаоліну.

Введення до складу покриттів оксидів  $\text{FeO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (масова частка – 2 %) зменшує значення ТКЛР на 20-30 % (рис. 2).



**Рисунок 2** – Температурне розширення покриттів на основі системи:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  з додатками:  $\text{FeO}$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2$

Термостійкість захисних покриттів визначається їх фазовим складом і змінюється із зростанням температури. При нагріванні наповнених композицій спочатку відбуваються процеси деструкції зв'язки, які супроводжуються зсіданням матеріалу, а згодом проходять фізико-хімічні процеси взаємодії з утворенням нових кристалічних фаз (циркону і муліту), що також викликає появу внутрішніх напружень. Величина цих напружень пропорційна ТКЛР і зменшується із зростанням коефіцієнта теплопровідності матеріалу

При нагріванні покриттів максимальне значення ТКЛР знаходиться в інтервалі температур 293-873 К ( $(4,2-6,0) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ), що зумовлене зсіданням покриття при його затвердінні. Термоокисна деструкція зв'язки при нагріванні понад 573 К призводить до зростання ТКЛР покриттів. Підвищення температури нагрівання більше 1273 К для всіх покриттів частково зменшує ТКЛР завдяки утворенню в їх складі певних кристалічних фаз у формі муліту і циркону, значення ТКЛР яких нижче за ТКЛР вихідних оксидних складових (ТКЛР муліту, циркону, корунду відповідно дорівнює  $4,5; 3,5; 8,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ).

Термостійкість матеріалів із різним складом покриття наведено в табл. 3.

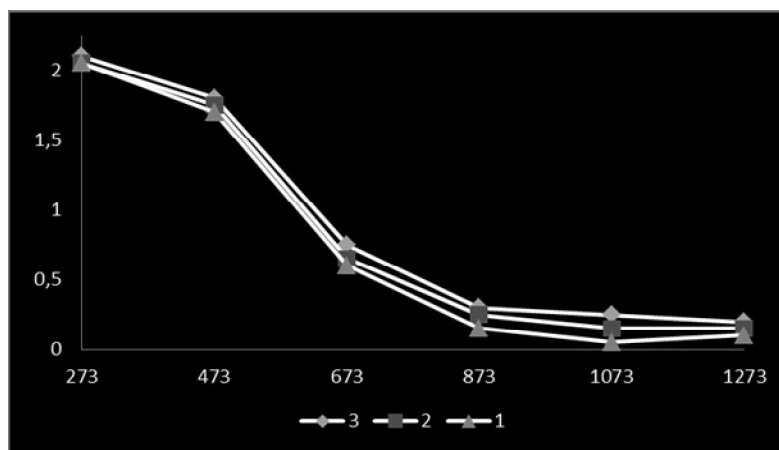
Введення до складу покриттів каоліну на 20% підвищує значення термостійкості завдяки додатковому синтезу муліту за температури понад 1233 К.

Дослідження деформативних характеристик залізобетону показало, що при нагріванні до 573 К модуль пружності бетону зменшується майже в 2 рази через нерівномірне розширення його складових внаслідок різниці ТКЛР (рис. 3).

**Таблиця 3**

*Термостійкість бетону та залізобетону з покриттям*

№ покриття	Склад покриття	Матеріал підкладки та його ТКЛР, $10^{-6} \text{K}^{-1}$	
		Бетон	Залізобетон
		Термостійкість, цикли	
1	KO-08 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-4	6-8
2	KO-08 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	4-5	7-9
3	KO-08 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> (2)	7-8	8-10
4	KO-08 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> + FeO (2)	9-10	9-11
5	KO-08 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-11	11-12
6	KO-08 + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> + каолін	10-11	10-12

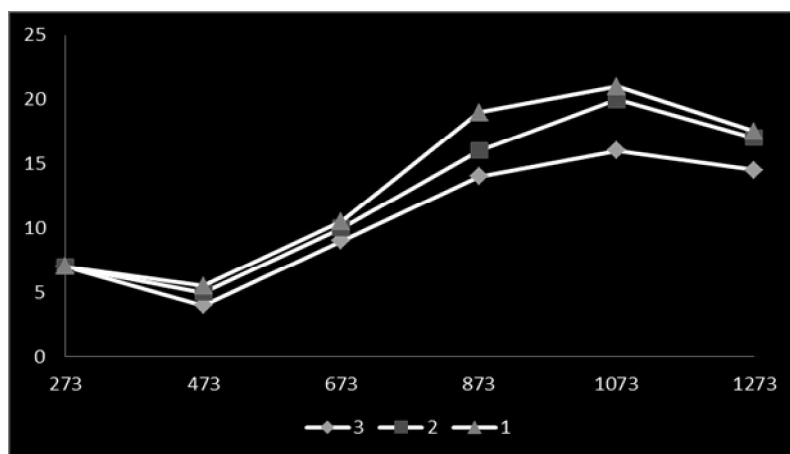


**Рисунки 3** – Залежність модуля пружності залізобетону від температури нагрівання: без покриття (1); захищеного покриттям складу KO-08 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + каолін на основі ПЦ ІІ/А-ІІІ (2) та ШПЦ ІІІ/А (3)

Найбільше зменшення  $E_0$  (у 2,5 рази) проходить у незахищеного залізобетону. Нагрівання в інтервалі температур 573...873 К через велику різницю показника терморозширення цементного каменю, його руйнування через дегідратацію зменшує модуль пружності до  $0,12 \cdot 10^4$  МПа для звичайного бетону. Для захищеного залізобетону цей показник у 2,0...2,6 рази вищий. Подальше нагрівання до 1173 К через руйнування кристалогідратної структури та появу дефектів каркаса зменшує модуль пружності до  $0,03 \dots 0,18 \cdot 10^4$  МПа. Тому показник  $E$  для захищеного залізобетону ( $0,03 \cdot 10^4$  МПа) свідчить про практичне його руйнування, при цьому захищені зразки мають відповідну міцність, що підтверджують показники модуля пружності.

Під час нагрівання захищеного покриттям залізобетону змінюється його пористість, яка значною мірою впливає на фізико-механічні показники матеріалу. Згідно з даними рис. 4, пористість залізобетону починає активно зростати при нагріванні до температури вище 673 К.

Виявлено, що в інтервалі температур 673-1073 К спостерігається збільшення пористості залізобетону на 40-52 %.



**Рисунок 4** – Зміна пористості залізобетону, захищеного покриттям складу  $KO-08 + Al_2O_3 +$  каолін під час нагрівання:

1 – вихідний незахищений; 2- захищений на основі ПЦ II/A-III; 3 – захищений на основі ШПЦ III/A

Залізобетон на основі шлакопортландцементу із захисним покриттям змінює пористість під час нагрівання менш екстремально. При цьому збільшення пористості у цьому інтервалі температур нагрівання становить всього 6%, що пояснюється утворенням на його поверхні дегідратованих частинок тонкої плівки скловидної фази із шлакової складової цементу та стабілізацією структурно-активних компонентів.

Внаслідок явища адсорбційного модифікування поверхні окремих складових залізобетону захисним покриттям можуть виникати сприятливі умови для формування мінімально напруженої мікроструктури, в результаті чого є вищі показники міцності, порівняно із зразками на основі портландцементного зв'язуючого.

Нагрівання всіх досліджуваних зразків в інтервалі температур 1073-1273 К призводить до зменшення пористості на 10...18% за рахунок часткового оплавлення поверхні покриття.

**Висновки.** Запропоновані склади вогнезахисних покриттів на основі наповнених силіційелементорганічних лаків можна використовувати для збільшення довговічності конструкційних матеріалів у широкому інтервалі температур. Використання зв'язку поліметилфенілсилоксану сприяє підвищенню термо- і вогнестійкості за рахунок утворення армуючої мулітової фази при температурах нагрівання до 1100 К. Введення каоліну частково покращує технологічні показники вихідних композицій, особливо щільність, при нагріванні вище за 873 К.

Перспективи досліджень полягають у створенні фізико-хімічних основ технології отримання високотемпературних покриттів для вогнезахисту бетону та залізобетону.

### Список літератури

1. Шабанова Г.Н. Специальные вяжущие на основе композиций системы  $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$  / Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, В.В. Романова // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2003. – №6. – С. 66-69.
2. Гивлюд М.М. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів / М.М. Гивлюд, В.А. Свідерський, Б.В. Федунь // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 1996. – С. 182-184.
3. Гивлюд М.М. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зоні контакту покриття-підкладка / М.М. Гивлюд, О.М. Вахула, Н.І. Топилко // *Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2004. – №497. – С. 131-134.
4. Гивлюд М.М. Шляхи регулювання фазового складу та структури цирконвмісної кераміки / М.М. Гивлюд М.М., І.В. Ємченко, Н.І. Топилко // *Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка.* – 2006. – Вип. 22. – С. 21-24.

### References

1. Shabanova H. N. Special links on basis of compositions of system  $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$  / H. N. Shabanova, V. V. Taranenkova, V. V. Romanova // *Questions about chemistry and chemical technologies.* – 2003. – № 6. – P. 66-69.
2. Gyvlyud M. M. Heat resistant anticorrosion protective coatings for constructive materials / M. M. Gyvlyud, V. A. Sviders'kyi, B. V. Fedun' // *Physical chemistry mechanics of materials.* – 1996. – P. 182-184.
3. Gyvlyud M. M. The influence of heating temperature on process of mass transfer in zone of contact-coating substrate / M. M. Gyvlyud, O. M. Vahula, N. I. Topylko // *Chemistry, technology of substances and their using.* – 2004. - №497. – С. 131-134.
4. Gyvlyud M. M. The ways of regulation of phase composition and structure of ceramics that contain zirconium / M. M. Gyvlyud, I. V. Yemchenko, N. I. Topylko // *Building materials, products and saniraty equipment.* – 2006. – Publication 22. – P. 21-24.

