

*В.В. Артеменко, канд. техн. наук  
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

## **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНІВ**

У результаті проведеного експериментального дослідження властивостей розробленого вогнезахисного покриття на основі наповнених поліалюмосилоксанів, встановлено, що у процесі його нагрівання у ньому проходить структурування поліалюмосилоксанового плівкоутворювача, яке позитивно впливає на його суцільність, адгезійну міцність та вогнестійкість.

Розроблені склади композицій можна використовувати як вогнезахисні покриття для металевих конструкцій. При цьому межа вогнестійкості металевих конструкцій, оброблених цими вогнезахисними речовинами збільшується в 1,5 раза при товщині покриття 0,6 мм.

**Ключові слова:** вогнестійкість, вогнезахисні покриття, фазоутворення, композиція, захисний шар.

*В.В. Артеменко*

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИАЛЮМОСИЛОКСАНОВ**

В результате экспериментального исследования свойства разработанного огнезащитного покрытия на основе наполненных полиалюмосилоксанов, установлено, что в процессе его нагревания в нем происходит структурирование полиалюмосилоксанового пленкообразователя, которое положительно влияет на целостность, адгезионную прочность и огнестойкость.

Разработанные составы композиций можно использовать как огнезащитные покрытия для металлических конструкций. При этом предел огнестойкости металлических конструкций этим разработанной огнезащитным составом увеличивается в 1,5 раза при толщине покрытия 0,6 мм.

**Ключевые слова:** огнестойкость, огнезащитные покрытия, фазообразования, композиция, защитный слой.

*V. V. Artemenko*

## **EXPERIMENTAL RESEARCH FIRE PROTECTIVE COATINGS METAL STRUCTURES BASED ON FILLED WITH POLIALYUMOSYLOKSANIV**

In the article the experimental study of the properties of the developed of flame retardant substances based on filled polialyumosyloksaniv . Research has established that in the process of heated coating in it goes structuring polialyumosyloksanovoho plivkoutvoryuvacha, which positively affects the integrity of and adhesion strength and fire resistance.

A composition of compositions can be used as a fire-retardant coating for metal structures. Thus limit of fire resistance of metal structures processed fire retardant substance increases by 1,5 times at coating thickness of 0.6 mm.

**Key words:** vognesakhist, fire-retardant coating, phase formation, analysis, composition, protective layer.

**Вступ.** В сучасному будівництві все більшого поширення набувають металеві конструкції, які характеризуються високою міцністю, невеликою масою, що дає змогу використовувати їх при великих прольотах та значних навантаженнях. Однак поряд з перевагами вони мають і суттєві недоліки, а саме піддаються дії корозії та мають недостатню вогнестійкість.

Метали є негорючими матеріалами, але мають високу теплопровідність та достатньо великий коефіцієнт лінійно-температурного розширення, що обумовлює великі деформації при нагріванні і як наслідок, малу межу вогнестійкості. Металеві конструкції в умовах пожежі внаслідок значної теплопровідності та малої теплоємності швидко прогрівуються до критичних температур, що викликає їх руйнування. Переважно такі руйнування не обмежуються місцем виникнення пожежі, а поширюються на значні площі, що підсилює негативні наслідки пожежі. Особливо небезпечні умови для металевих конструкцій виникають тоді, коли вони знаходяться в комбінації з горючими матеріалами.

Тому, з метою підвищення їх стійкості до корозії при дії високих температур та вогню, вони потребують поверхневого захисту.

**Постановка проблеми.** Існуюча нормативна база потребує визначення вогнестійкості та несучої здатності металевих будівельних конструкцій, які під дією агресивних чинників навколишнього середовища (волога та мікроорганізми) поступово змінюють свої фізико-хімічні та структурно-фазові властивості, внаслідок чого втрачається і їх вогнестійкість.

Перспективним способом вогнезахисту металевих конструкцій є нанесення на їх поверхню вогнезахисних покриттів, які повинні надійно і протягом тривалого часу захищати їх від дії високих температур та агресивних середовищ. Найбільш розповсюджені емалеві та склокристалічні покриття, проте вони не можуть забезпечити надійного захисту конструкцій в умовах температур понад 1273 К.

Одним із способів забезпечення вогнестійкості металевих конструкцій є їх захист покриттями та вогнезахисними речовинами, зокрема такими, що спучуються під дією високих температур. Тому отримання вогнезахисних покриттів з високою механічною та корозійною міцністю, ударною в'язкістю та поєднання їх властивостей із властивостями кераміки, яка характеризується значною вогнетривкістю і опором до окиснення, та експериментальна перевірка їх якостей є актуальним завданням для підвищення і прогнозування довговічності під час експлуатації будівель, зведених на їх базі.

**Мета роботи.** Експериментальна оцінка якостей розроблених вогнезахисних речовин на основі наповнених поліалюмосилоксанів.

**Результати досліджень.** Підвищити вогнестійкість металевих конструкцій можна нанесенням на їх поверхню захисного покриття відповідного фазового складу і структури [1,2]. Коригуванням співвідношення зв'язки, з одного боку, і температуро- та вогнестійких фаз з іншого, нами були створені покриття бар'єрного типу, які практично унеможливають доступ кисню до поверхні матеріалу [2,3] і володіють високими вогнезахисними характеристиками.

У якості зв'язки для отримання захисних покриттів використано поліалюмосилоксановий лак КО-978 (ГОСТ 9873-89), а наповнювачем – алюмінію та цирконію (IV) оксиди, мінералізатор-титану (IV) оксид та каолін.

Склади розроблених покриттів наведені в табл. 1.

Адгезійна міцність запропонованих складів захисних покриттів з поверхнею металу для всіх досліджуваних матеріалів достатня, оскільки руйнування покриттів не виявлено.

Тому склади покриттів діють аналогічно на інші металеві матеріали і їх можна ефективно використовувати для вогнезахисту металевих будівельних конструкцій.

Таблиця 1

Рецептури дослідних зразків вогнезахисних речовин на основі наповненого поліалюмосилоксану (КО-978), які підлягали дослідженню

№ складу покриття	Вміст КО-978 мас. %	Вміст наповнювачів, мас. %				
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Каолін	Каолінове волокно	TiO <sub>2</sub>
1	20	40	35	-	5	-
2	30	30	36,5	-	3,5	-
3	40	20	38	-	2	-
4	25	40	10	20	5,0	-
5	30	40	11,5	15	3,5	-
6	35	35	18	10	2,0	-
7	25	40	14	15	5,0	1
8	30	30	22	12,5	3,5	2
9	35	25	25	10	2,0	3

Якість покриття та забезпечення захисного ефекту залежить від сили адгезії покриття до металевої поверхні яка є кількісною та якісною оцінкою цих процесів. Довговічність та захисна здатність в умовах експлуатації значною мірою залежать від величини та стабільності адгезійної міцності [4,5]. Суттєвий вплив на адгезійну міцність має стан, ступінь оброблення і структура поверхні та об'ємне з'єднання покриття внаслідок різниці температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) покриття і підкладки, а також площа контакту між ними. Необхідно відзначити, що введення до складу композицій для захисних покриттів каоліну (склад № 5 і 8) підвищує показник адгезійної міцності на 0,5-0,6 МПа (12... 15%) та каолінового волокна (склад № 8) на 1,4-1,5 МПа для 09Г2С і на 13... 14% - для ХН78Т завдяки зменшенню показника пористості в інтервалі температур 200-300°C і особливо (на 1,8-2,0 МПа) при 400°C. На таке зростання адгезійної міцності частково впливає також наявність у складі покриття каоліну, який закриває пори та значно зменшує доступ кисню до матеріалу і частку продуктів його деструкції [4,5].

Отже, підвищення вогнезахисного ефекту можна досягнути шляхом введення до складу покриття додатків, які утворюють склоподібну фазу у зоні контакту «покриття - підкладка».

Адгезійна міцність захисних покриттів тісно пов'язана із їх суцільністю, яка змінюється при нагріванні. Тому вогнезахист матеріалів із покриттями буде залежити від стану їх поверхні, який змінюється при нагріванні через утворення пор та тріщин внаслідок фізико-хімічних процесів у покриттях.

Дослідженнями встановлено, що у процесі нагрівання покриття до температури 300°C у ньому проходить структурування поліалюмосилоксанового плівкоутворювача, яке позитивно впливає на суцільність та адгезійну міцність.

Введення до складів покриттів каоліну та каолінового волокна підвищує їх суцільність при нагріванні до температури 600°C, а далі практично не впливає на її показник.

За температури нагрівання до 400°C на поверхні покриття виникає значна кількість пор та розривів, що значно зменшує його суцільність та підвищує об'єм кисню, який проходить до поверхні матеріалу та сприяє його руйнуванню.

Вогнестійкість конструкції, це її здатність зберігати несучі та (або) огорожувальні функції за умов пожежі (ДСТУ 2272:2006). Показником вогнестійкості є межа вогнестійкості, що встановлюється згідно з ДСТУ 2272:2006, та визначається випробуванням конструкцій за державним стандартом (ДСТУ Б В.1.1-4-98\*), який відповідає міжнародному стандарту ISO 30247.0-94.

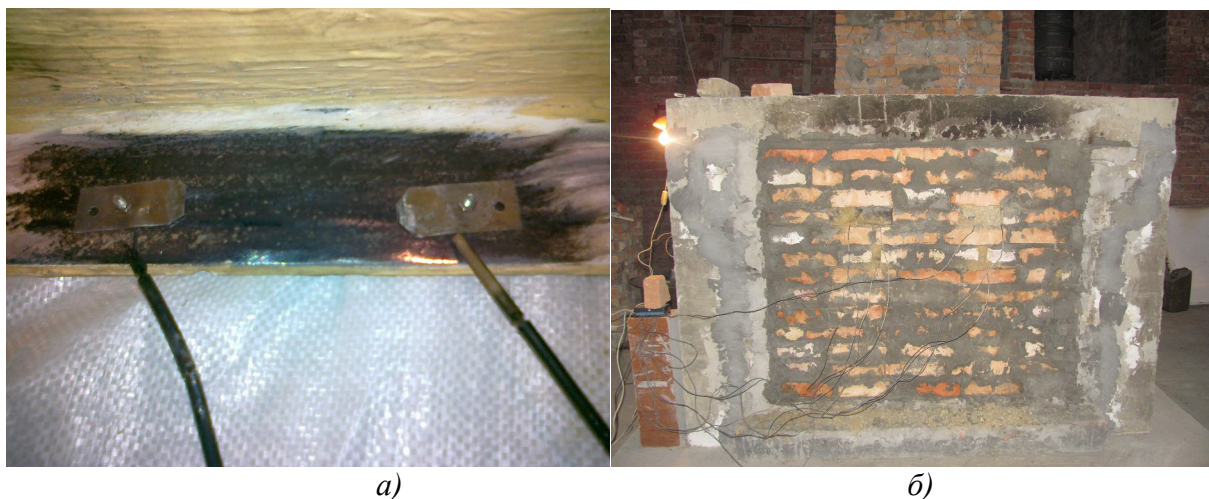
Граничним станом за ознакою втрати несучої здатності є обвалення зразка або виникнення граничних деформацій.

Для металевих конструкцій з вогнезахисними покриттями, що випробовуються без навантаження, граничним станом за ознакою втрати несучої здатності є перевищення середньої температури металевого елемента конструкції над його початковою температурою на 480 °С - для сталевих конструкцій.

Межу вогнестійкості вогнезахисних металевих конструкцій, згідно з ДБН В.1.1-7-2002\*, можна визначити, як час прогріву перерізу взірця до критичної температури (500 °С). Дослідження на ефективність розроблених вогнезахисних покриттів проводилось за методикою ДСТУ Б В.1.1-4-98\* та ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010. Взірці виконані із металевих пластин, згідно з ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010.

Температура в печі змінювалась за стандартним температурним режимом пожежі, для контролю температури на дослідних зразках було підготовлено два комплекти давачів температури. Комплект складався з хромель-алюмелевих термопар О 0,7 мм у кількості восьми штук та О 1,5 мм у кількості двох штук для вимірювання температури зразків та двох термопар довжиною 2,5-3,0 м з ізоляцією із керамічного намиста для вимірювання температури в печі та реєстрації температур у часі випробувань.

Діапазон вимірювання температур – 10-1020 °С. Абсолютна похибка вимірювання не перевищувала нормативних величин, встановлені відповідними актами України.



**Рис. 1.** Загальний вигляд печі та зразків для вогневих випробувань:  
*а – способи кріплення термопар до взірців, б – розміщення взірців в універсальній вогневій камері*

Вимірювальні прилади були встановлені поза зоною можливого впливу високих температур. Все обладнання було перевірене та повірене у встановленому порядку.

Випробування кожного складу проводяться на 2 взірцях, а потім визначається середнє арифметичне значення. Вологість зразків відповідала технічним умовам і була зрівноваженою з навколишнім середовищем з відносною вологістю від 45 до 75 % за температури від 5 до 40 °С.

Метою експериментальних досліджень було визначення часу прогрівання до критичної температури за якої настає межа вогнестійкості за несучою здатністю. Результати експериментів показані в табл. 2.

Найбільш оптимальним є вогнезахисна речовина (ВЗР) №8 товщиною 0,6 мм. Час прогрівання оброблених ним металевих зразків до температури 500 °С становив 51 хв, а межа вогнестійкості – 45 хв. Для зразків з ВЗР на основі наповнених карборансилоксанів (25 – 40% – К-2104; 40 – 60 % – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 10 – 20 % – ZrO<sub>2</sub> ; ) товщиною 0,8 мм, межа вогнестійкості становила 30 хв.

Експериментально встановлено, що розроблена вогнезахисна речовина (склад №8) дає можливість отримати межу вогнестійкості (R 45), яка 1,5 раза вища ніж у ВЗР на основі наповнених карборансилоксанів, а товщинна розробленого покриття, яка забезпечує таку межу вогнестійкості менша, що дає змогу полегшити вагу оброблених конструкцій і зменшити масові витрати ВЗР.

**Таблиця 2**

*Результати експериментальних значень вогнезахисної здатності вогнезахисних покриттів товщиною 0,6 мм для металевих пластин (згідно з ДСТУ Б. В. 1.1-4-98\* та ДСТУ-Н-П Б В.1.1-29:2010)*

Зразки металевих пластин	Час досягнення критичної температури (500 °С), хв. експериментальним методом для матеріалу взірця – Сталь 09Г2С
Без покриття	15
Покриття ВЗР №1	36,5
Покриття ВЗР №2	37,2
Покриття ВЗР №3	36,9
Покриття ВЗР №4	40,2
Покриття ВЗР №5	40,3
Покриття ВЗР №6	39,6
Покриття ВЗР №7	41,4
Покриття ВЗР №8	51
Покриття ВЗР №9	41,6
ВЗР на основі наповнених карборансилоксанів товщиною 0,8 мм	32

### **Висновки**

1. Встановлено, що нагрівання вогнезахисного покриття вище від 300 °С призводить до термоокисної деструкції зв'язки та деструкції каоліну, із якого при нагріванні до температури 950 °С утворюється первинний голчастий муліт. При подальшому нагріванні понад 1000 °С у покритті також утворюються призматичні кристали муліту із продуктів деструкції зв'язки. За температури 1400 °С покриття складаються із густо переплєтених кристалів муліту, пластинчастих – циркону, залишків непрореагованого оксидного наповнювача і водяної пари. Введення до складу покриттів  $TiO_2$  (2 мас. %) зменшує на 50-60 град. температуру синтезу вогнестійких мулітової та цирконової фаз.

2. Встановлено, що пористість вогнезахисного покриття залежить від його складу, товщини та температури нагрівання. Визначено, що збільшення товщини покриття в межах 300-800 мкм збільшує пористість у 5-7,5 раза, а збільшення швидкості нагрівання від 20 до 60 град/хв – у 14-16,3 раза. Коефіцієнт спучення покриття залежить від його пористості, а максимальне його значення (12,63) характерне для покриттів товщиною 700 мкм та температури нагрівання 900 °С. Розрахунковим методом встановлено, що мінімальні термомеханічні напруження у вогнезахисних покриттях виникають при їх нагріванні до температури 1200 °С з швидкістю 20 град/хв та товщині 200-600 мкм, яка рекомендується для подальшого нанесення.

3. Адгезія захисного покриття має екстремальний характер із максимумом за температури нагрівання 300...400 °С (6,2 МПа) та мінімумом в інтервалі температур 800...1000 °С (2,0...3,1 МПа). Введення до складу покриттів каоліну підвищує їх адгезійну міцність на 15- 20%.

4. Глибина корозії захищеного покриттям металу при дії високих температур та пожежі зменшується у 2,8...3,8 рази. При цьому суцільність покриттів монотонно зменшується із зростанням температури нагрівання внаслідок термоокисної деструкції поліалюмосилоксану з мінімальним значенням в інтервалі температур 950 °С...1200 °С (80...88%).

5. Розроблені склади композицій можна використовувати як вогнезахисні покриття для металевих конструкцій. При цьому межа вогнестійкості металевих конструкцій оброблених розробленою вогнезахисною речовиною збільшується в 1,5 раза при товщині покриття 0,6 мм.

#### Список літератури:

1. Гивлюд Н. Н. Способы улучшения качества композиционных защитных покрытий / Н. Н. Гивлюд, В. А. Свицерский // Новые технологии в химической промышленности: Международная научно-техническая конференция – Минск, 2002. – С. 99-101.

2. Гивлюд М. М. Жаростійкі покриття для конструкційних матеріалів / М. М. Гивлюд, М. Г. Пона, О. М. Вахула // Технологія і використання вогнетривів і технічного кераміки в промисловості: Міжнародна науково-технічна конференція. – Харків, 2004. – С. 69-70.

3. ДСТУ Б.В.1.1.-4-98\*. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги.

4. Гивлюд М. М. Високотемпературостійкі захисні покриття поверхонь металів на основі наповнених поліалюмосилолксанів / М. М. Гивлюд, В. В. Артеменко // Зб. наук. пр. – Л., 2009. – №15. – С. 46-50.

5. Процеси взаємодії між компонентами захисних покриттів на основі системи –  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$  / Ємченко І. В., Гивлюд М. М., Артеменко В. В., Передрій О. І. // Діагностика, довговічність та реконструкція мостів і будівельних конструкцій: Зб. наук. пр. – Л.: Каменярь, 2008. – Випуск 10. – С. 31-39.

#### References:

1. Hyvlud M.M., Sviderskiy V.A. (2002), «Ways to improve the quality of the composite protective coatings», *Novie tehnologii v himicheskoi promishlenosti Megdunarodnaia nauchno-tehnicheskaiia konferenciia*, pp. 99-101, Minsk.

2. Hyvlud M.M., Pona M.G., Valuha O.M. (2004), «Heat-resistant coatings for structural materials», *Tehnologia i vykorystannia vohnetryviv i tehnicnoi keramiky v promyslovosti Mi-gnarodna naukovo-tehnichna konferencia*, pp. 69-70, Harkiv.

3. DSTU B.V.1.1.-4-98\* «Building designs. Methods of testing for fire resistance. General requirements».

4. Hyvlud M.M., Artemenko V.V. (2009), «High temperature protective coating of metals surfaces based filled with polialyumosyloolksaniv», *Zbirnyk naukovih prac*, №15, pp. 46-50.

5. Uemchenko I.V., Hyvlud M.M., Artemenko V.V., Peredrii O.I. (2008), «The process of interaction between the components of protective coatings based system -  $Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ », *Diahnostyka, dovhovichnist ta rekonstruktsia mostiv i budivelnyh konstruktsiy Zbirnyk naukovih prac*, vol.10, pp. 31-39.

