УДК 614.842

Р.С. Яковчук, Р.В. Пархоменко, *канд. техн. наук, доцент*
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)
Я.Й. Коцій, *канд. техн. наук, доцент (Національний університет «Львівська політехніка»)*

КОРДІЄРИТОВІ ВОГНЕТРИВКІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ

Розглянуто питання розробки складів вогнетривких покриттів для високотемпературного захисту бетонних конструкцій на основі наповнених компонентами оксидів силіційорганічних полімерів, використання яких дає можливість застосовувати загальноприйнятну лакофарбову технологію при приготуванні та нанесенні. При випалюванні ці композити перетворюються в керамічний матеріал.

Встановлено, що вогнетривке покриття має мати такий склад, що забезпечив би значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР), яке має бути близьке до ТКЛР бетону.

Ключові слова: вогнезахист, вогнетривкі захисні покриття, кордієрит, силіційорганічні сполуки, термо- та вогнестійкість.

Вступ. Наукові дослідження та техніко-економічні прогнози на найближче майбутнє вказують на необхідність поліпшення якості будівельних конструкцій, що знаходяться в умовах впливу високих температур і дії вогню. Цього можна досягнути шляхом раціонального добору компонентного складу, а також їх модифікування.

Для збільшення межі вогнестійкості бетонних конструкцій використовують метод раціонального вибору компонентного складу бетону на основі температуростійких цементів та наповнювачів, проте це призводить до значного зростання вартості споруд.

Вогнезахист бетонних будівельних конструкцій відіграє важливу роль у системі забезпечення пожежної безпеки різноманітних об'єктів. На даний час у практиці вогнезахисту широко використовують метод поверхневої обробки поверхні захисними покриттями різного компонентного складу [1]. Тонкошарові покриття, які мають здатність спучуватися, займають значне місце серед засобів вогнезахисту, що застосовуються сьогодні [2].

Постановка проблеми. Критичним фактором, який впливає на бетонні конструкції при дії вогню і високих температур є втрата несучої здатності і, як наслідок, їх руйнування. При цьому дія механічних навантажень призводить до виникнення в конструкціях деформацій теплового розширення, усадки та повзучості. Фазовий склад захисних покриттів істотно впливає на їх довговічність внаслідок різниці термомеханічних показників, особливо термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР).

Напруження, що виникають в результаті температурного градієнта при нагріванні матеріалу, можуть призвести до його руйнування. Також важливим елементом, який впливає на поведінку конструкцій при нагріванні, є вид армуючого кристалічного компонента і його поведінка в умовах пожежі.

Отримати вихідні композиції для захисних покриттів з високими ізолювальними властивостями можна на основі наповнених компонентами оксидів силіційорганічних сполук [3]. Оксидні наповнювачі сумісні з полімерними матеріалами і діють як інгібітори або каталізатори корозії. Взаємодія компонентів захисного покриття між собою і з матеріалом підкладки істотно впливає на їх експлуатаційні властивості. Надійність і довговічність захисту залежить від складу вихідних компонентів, способу їх одержання та характеру корозійної середовища, а також температурного інтервалу експлуатації.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Враховуючи недостатню довговічність бетону та виробів на його основі, пов'язану з деструктивними процесами в поверхневих шарах при експлуатації та дії вогню, доцільним є захист їх поверхні від впливу агресивних факторів шляхом нанесення покриттів. Використання для цього відомих складів покриттів є неефективним через велику різницю ТКЛР. Відповідно, вогнетривке покриття має мати такий склад, який забезпечив би значення ТКЛР близьке до ТКЛР бетону і бути в межах ($9{,}6\cdot10^{-6}$…$10{,}2\cdot10^{-6}$ K^{-1}).

Виходячи з цього, найбільш технологічно прийнятною кристалічною фазою в складі таких покриттів може бути кордієрит [4]. З практичного та теоретичного досвіду в галузі покриттів для високотемпературного захисту матеріалів встановлено, що максимальний захисний ефект та мінімальна їх енергоємність досягається за умови утворення фазової складової безпосередньо в шарі самого покриття при його термозакріпленні або в процесі експлуатації. Тому основну увагу при подальших дослідженнях ми зосередили на питанні синтезу кордієритової фази безпосередньо в покритті.

В техніці найперспективнішими серед відомих типів покриттів є композиційні. При виборі покриттів важливими є не тільки їх фізико-технічні характеристики, але й надзвичайно важливе значення має спосіб приготування та нанесення.

Найкращими зв'язувальними матеріалами для створення покриттів є силіційорганічні полімери, використання яких дає можливість застосовувати загальноприйнятну лакофарбову технологію при приготуванні та нанесенні покриттів, а при випалюванні такі композити перетворюються в керамічний матеріал. Перевага силіційорганічних лаків над іншими зв'язувальними речовинами полягає у тому, що в процесі термоокисної деструкції при нагріванні утворюється реакційноздатний аморфний кремнезем, який здатний до активної взаємодії з іншими компонентами покриття з утворенням нових кристалічних фаз. Цілеспрямовано регулюючи вміст вихідної композиції можна одержати матеріал з прогнозованим фазовим складом і наперед заданими властивостями. Оптимальні технологічні характеристики покриттів забезпечуються при введенні до складу композицій 20…30 мас. % силіційорганічного лаку, що забезпечує вміст аморфного SiO_2 у кількості 10…15 мас. %. Тому, з врахуванням стехіометрії при отриманні кордієриту у склад композицій необхідно вводити SiO_2.

Враховуючи те, що покриття для захисту бетонних конструкцій має мати низьке значення ТКЛР, його фазовий склад практично має бути кордієритовим. Синтезувати в матеріалі покриття кордієритову фазу можна використовуючи в якості вихідних компонентів магнію, алюмінію та силіцію оксидів.

Дослідження композицій з участю MgO, який забезпечував би утворення кордієриту у складах покриттів, практично відсутні, тому актуальним є питання вивчення особливостей взаємодії в системі $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ за участю силіційорганічної складової.

Результати досліджень. Для вивчення впливу природи силікатної складової на характер фізико-хімічних процесів при нагріванні компонентів системи $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ на початковому етапі досліджень в якості базового об'єкта досліджень було вибрано склад, який відповідає вмісту мас. %: MgO – 13,7; Al_2O_3 – 34,9; SiO_2 – 54,1. При цьому для складу 1 (табл. 1) використовували механічну суміш із вмістом магнію оксиду, глинозему та кварцового піску, а для складу 2 (табл. 2) силікатна складова представлена кварцовим піском у кількості 34,13 мас. %, тоді як решта доповнена аморфним SiO_2 компонентом – введенням 25 мас. % силіційорганічного лаку КО-08. Вибір 25 % вмісту силіційорганічного лаку базується на можливості забезпечення робочих реологічних властивостей композиції, а саме в'язкості в межах 20…24 с за віскозиметром ВЗ-4.

З метою знаходження оптимального складу захисного покриття були вибрані модельні системи компонентів, оксидні склади яких наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Оксидні склади модельних систем

Номер складу	Вміст оксидів, мас.%		
	MgO	Al_2O_3	SiO_2
1	13,7	34,9	51,4
2	8,0	38,0	54,0
3	17,0	33,0	50,0
4	15,0	30,0	55,0

При приготуванні шихтових складів модельних систем частину кварцового піску, яким вводили силіцію оксид замінювали на поліметилфенілсилоксан КО-08 у кількості 25 мас. %. Шихтові склади досліджуваних модельних систем представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Шихтові склади модельних систем

Шифр складу	Вміст компонентів, мас.%			
	КО-08	магнію оксид	глинозем	пісок кварцовий
1	22,37	7,16	34,0	36,46
2	22,37	12,25	31,23	34,13
3	22,37	15,21	29,53	32,88
4	22,37	13,42	26,84	37,36

Вибір складів модельних систем проводили виходячи з намагання знайти максимально вдале співвідношення компонентів для синтезу кордієритової α-фази. Для цього було досліджено область складів в системі $MgO – A1_2O_3 – SiO_2$, які лежать на границі розділу фаз кордієрит-муліт та полях стійкості цих кристалічних сполук.

Процеси взаємодії між компонентами захисних композицій при нагріванні вивчали на модельних зразках, які відповідають складу, мас. %: MgO – 13,7; Al_2O_3 – 34,9; SiO_2 – 54,1, згідно з діаграмами стану системи $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$. За допомогою цих досліджень можна одержати широку інформацію про фізико-хімічні процеси, які проходять в покритті.

Досконалим методом, який дає змогу оцінити характер взаємодії між компонентами та зафіксувати температурні межі протікання цих процесів є комплексний диференціально-термічний аналіз. Криві термічного аналізу модельних шихт складів 1 та 2 представлені на рис. 1 та 2.

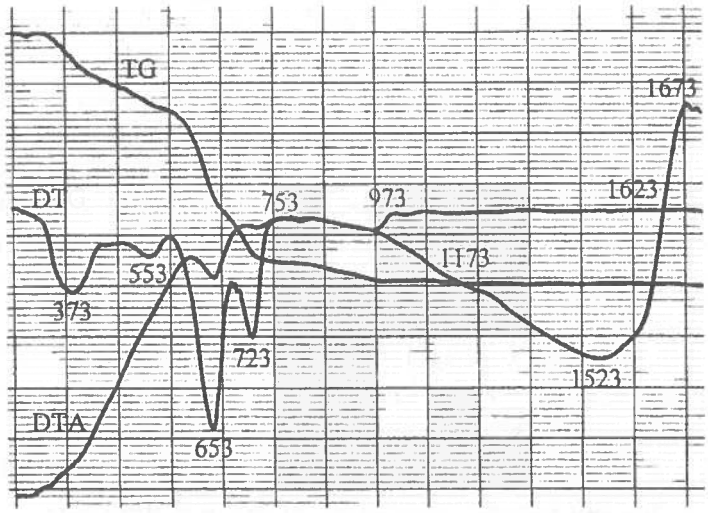


Рис. 1. *Диференціально-термічний аналіз модельної стехіометричної суміші кордієритового складу (склад 1)*

Крива ДТА модельної системи складу 1 (рис. 1) характеризується наявністю ендотермічного ефекту при 413 К, який характеризує виділення адсорбованої вологи із компонентів шихти з відповідною втратою маси 2,9 %. Ендотермічний ефект при 663 К спричинений виділенням хімічно зв'язаної води із беміту $Al_2O_3·3H_2O$ і характеризується втратою маси 1,9 %.

Наступний ендотермічний ефект при 763 К пов'язаний з виділенням хімічно зв'язаної вологи із гідраргеліту $Al_2O_3 \cdot H_2O$, що спричиняє втрату маси до 1 %. Початок екзотермічного ефекту при 1523 К спричинений початком протікання процесу спікання компонентів шихти з максимумом при температурі 1673 К.

Термічний аналіз модельної композиції складу 2 показує наявність на кривій ДТА (рис. 2) восьми ендотермічних ефектів при температурах 383, 653, 833, 1073, 1183, 1483, 1523, 1583 К. Перший ендотермічний ефект з максимумом при 383 К обумовлений виділенням розчинника із матеріалу композиції, а наступні два ендотермічні ефекти та наявність на кривих TG і DTG відповідної втрати маси 12,4 % (загальна втрата маси зразка становить 15,2 %) при 653 К та 833 К характеризує процес термодеструкції поліметифенілсилоксану (рис. 2). Ендоефект при 653 К зумовлений відривом метильних радикалів, а ендотермічний ефект з максимумом при 833 К викликаний відривом фенольних радикалів від ланцюга поліметилфенілсилоксану.

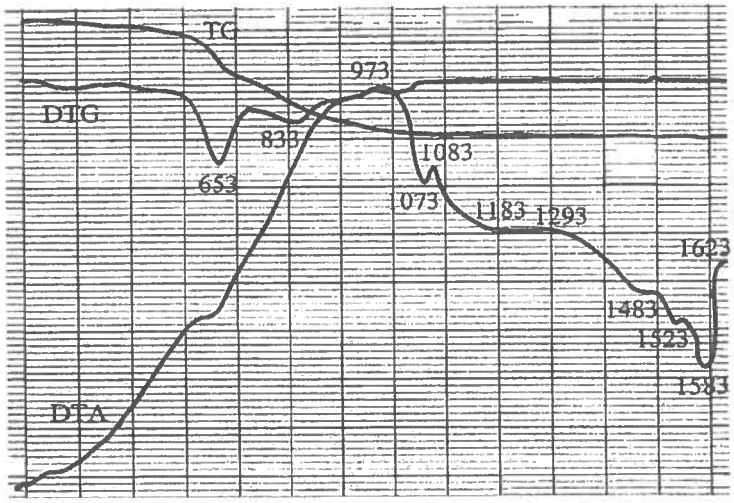


Рис. 2. *Диференціально-термічний аналіз силіцій органічної композиції стехіометричного складу 2*

Характерною відмінністю термічного аналізу матеріалів із вмістом силіційорганічних полімерів є яскраво виражений екзотермічний ефект в температурній області 383…973 К. Наявність цього екзотермічного ефекту для композиції складу 2 обумовлена поступовою деструкцією органічних груп поліметилфенілсилоксану з їх наступним окисненням. Екзотермічний ефект при температурі 1083 К свідчить про початок зародкоутворення кристалів алюмомагнезіальної шпінелі. Можна припустити, що наявність екзотермічного ефекту в температурній області 1183...1293 К пов'язана з початком кристалоутворення мулітової фази. Ступінчастий характер кривої DTA в температурному інтервалі 1293...1583 К пов'язаний з процесами рекристалізації шпінельної та мулітової фаз в кордієритову α-фазу (рис. 2).

Як видно з кривих ДТА представлених на рис. 1 та 2 характер взаємодії при нагріванні між компонентами в порівнюваних складах суттєво відрізняється. Особливий вплив на процеси взаємодії між компонентами модельної системи вносить вміст в її складі силіційорганічного лаку КО-08, про що яскраво свідчить характер кривої ДТА в температурному інтервалі 1073…1673 К (рис. 2). Аморфна силікатна складова введена у вигляді силіційорганічного лаку КО-08 суттєво інтенсифікує процеси взаємодії між компонентами, про що свідчить зміщення термоефектів кристалоутворення в область нижчих температур.

Висновки. Вивчення процесів взаємодії між компонентами в модельній системі MgO – Al_2O_3 – SiO_2 показало, що в результаті проходження твердофазових реакцій утворюються стійкі кристалічні фази – кордієрит та муліт. Після порівняння фазових складів модельних систем без силіційорганічного полімеру та з його 25 % масовим вмістом можна зробити ви-

сновок, що участь тієї частини SiO_2, яка введена до складу композиції за рахунок КО-08 проявляється в інтенсифікації утворення максимального вмісту кордієритової α-фази. Отже, в системі $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ існує можливість синтезу кристалічних фаз на основі магнію, алюмінію та силіцію оксидів при частковій заміні кварцової складової на поліметилфенілсилоксан, який в процесі термодеструкції утворює реакційноздатний аморфний SiO_2.

Список літератури:

1. Орловський Ю.Т. Підвищення вогнестійкості конструкцій будівель та споруд вогнезахисними покриттями / Ю.Т. Орловський, Т.М. Шналь // Пожежна безпека. – 2002. – № 2. – С. 50 – 55.

2. Кривцов Ю.В., Ламкин О.Б., Рубцов В.В., Габдулин Р.Ш. Тонкослойная огнезащита бетона // Промышленное и гражданское строительство – 2006. – № 6. – С 42-44.

3. Лоїк В.Б. Вогнезахисні покриття на основі наповнених оксидними компонентами силіційорганічних сполук / В.Б. Лоїк, М.М. Гивлюд, С.Я. Вовк // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів: ЛДУ БЖД, УкрНДІПБ МНС України, 2009. – № 14. – С. 44 – 49.

4. Гивлюд М.М. Керамічні кордієритвмісні високотемпературні захисні покриття / М.М. Гивлюд, О.М. Вахула, Н.І. Топилко // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів, 2005. – № 536. – С. 234-236.

Р.С. Яковчук, Р.В. Пархоменко, Я.Й.Коций

КОРДИЕРИТОВЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Рассмотрены вопросы разработки составов огнеупорных покрытий для высокотемпературной защиты бетонных конструкций на основе наполненных компонентами оксидов силицийорганических полимеров, использование которых позволяет применять приемлемую лакокрасочную технологию при приготовлении и нанесении. Во время обжига данные композиты превращаются в керамический материал.

Установлено, что огнеупорное покрытие должно иметь такой состав, который обеспечил бы значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близкое к значениям ТКЛР бетона.

Ключевые слова: огнезащита, огнеупорные защитные покрытия, кордиерит, силиций-органические соединения, термо- и огнестойкость.

R. S. Yakovchuk, R.V. Parkhomenko, Y.Y.Kotsiy

CORDIERITE FIRE-RESISTANT PROTECTIVE COATINGS FOR CONCRETE STRUCTURES

The problem of developing compositions of fireproof coatings for high-temperature protection of concrete structures on the basis of filled oxides of silicium-organic polymers is considered. Its application enables applying universal acceptable paintwork technology in the preparation and painting. During burning these composites convert into a ceramic material.

It has been found that fire-resistant coating should have a composition that would provide the value of the temperature coefficient of linear expansion (TCLE), which is supposed to be close to TCLE of concrete.

Key words: fire protection, fire protective coatings, cordierite, silicium-organic compounds, thermal and fire resistance.