

*М.М. Гивлюд, д-р техн. наук, професор, Я.Й. Коцій, канд. техн. наук, доцент
(Національний університет «Львівська політехніка»)*

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

ВОГНЕЗАХИСТ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ РЕЧОВИНАМИ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ СИЛІЦІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Як відомо, для зниження показників пожежної небезпечності матеріалу чи підвищення вогнестійкості металевих та залізобетонних будівельних конструкцій, здійснюється їх вогнезахист, зокрема, шляхом утворення шару вогнезахисної речовини на їх поверхнях. Дана стаття присвячена розкриттю особливостей впливу чинників на вогнестійкість та ефективність вогнезахисту металевих будівельних конструкцій вогнезахисними покриттями на основі наповнених силіційорганічних сполук. Дослідженнями встановлено, що використання розроблених рецептур вогнезахисних покриттів для сталей Ст.3, Ст.5, 09Г2С, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню (573-1273 К) підвищує її довговічність і механічну міцність у 2.1 – 3.7 рази при достатньо високій суцільності (до 93 %) і адгезійній міцності до (до 5.1 МПа) формуванню щільного захисного шару.

Ключові слова: вогнезахисні речовини, адгезійна міцність, вогнестійкість, захисний шар, вогнезахист

Вступ. На всіх стадіях капітального будівництва або реконструкції існуючих об'єктів будь-якого призначення необхідно враховувати здатність будівельних конструкцій зберігати свої властивості в умовах пожежі, у тому числі забезпечувати необхідну межу вогнестійкості. Тому, з метою збільшення межі вогнестійкості будівельні конструкції потребують поверхневого захисту.

Постановка проблеми. Як відомо, з метою підвищення межі вогнестійкості конструкцій здійснюється їх оброблення вогнезахисними речовинами, зокрема, шляхом нанесення їх на поверхні об'єкта вогнезахисту. Одним із способів вогнезахисту будівельних конструкцій є нанесення на їх поверхні покриттів, що спучуються під дією високих температур пожежі з утворенням теплоізоляційного шару. Найбільшого поширення набули вогнезахисні речовини на основі наповнених силіційорганічних сполук.

Найбільш розповсюджені емалеві та склокристалічні покриття не можуть забезпечити надійного захисту конструкцій в умовах експлуатації вище від 1273 К. Важливе значення мають покриття, які наносяться методом полум'яного, детонаційного або плазмового розпилення. Такі методи дають змогу отримати високоякісні покриття з вогнетривких матеріалів всіх видів і наносити їх на підклади різних типів. Однак, такі методи є технологічно складними і потребують дорогого обладнання.

Аналіз технологічних режимів, фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей вище зазначених вогнезахисних покриттів показав перспективу використання органосилікатних матеріалів, які є продуктами хімічної взаємодії силіційорганічних сполук, силікатів (азбест, слюда, тальк) та тугоплавких оксидів. Досить економічні методи приготування вихідних композицій органосилікатного покриття шляхом механо-хімічного диспергування наповнювача в середовищі силіційорганічної зв'язки та нанесення їх за лакофарбовою технологією створюють ряд суттєвих переваг перед іншими типами покриттів.

Вирішення питання одержання вогнезахисних покриттів з високою механічною і корозійною міцністю, ударною в'язкістю та поєднання цих властивостей із властивостями кераміки, яка характеризується значною вогнетривкістю і стійкістю до окиснення, потребує цілої низки розробок складів матеріалів, стійких до дії високих температур і корозійно-активних середовищ. Відсутність вичерпних даних про фізико-хімічні процеси, які протіка-

ють в покриттях при високих температурах і динамічних нагрівах, не дає можливості направлено регулювати їх експлуатаційні властивості.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Вибір конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високих температур та дії вогню залежить від запланованого терміну експлуатації. Для робочого інтервалу температур 573-773 К використовують термостійкі сталі і сплави, вище за 823 К- сплави на основі Ti, Ni, Cr, Co, W і Fe. Підвищити стійкість матеріалу до дії високих температур і вогню можна формуванням на його поверхні вогнезахисного покриття відповідного фазового складу і структури [1-2]. Шляхом коригування співвідношення зв'язки, з одного боку, і температуро- та вогнестійких фаз, з іншого, створені покриття бар'єрного типу, які практично унеможливлюють доступ кисню до поверхні матеріалу [3-4].

Технічні і техніко-економічні властивості органосилікатних матеріалів зумовлені термодинамічною стабільністю силосанового зв'язку (Si-O). Для захисту металевих конструкцій застосовують поліорганосилоксани, які поєднують термостабільність та хімічну інертність силіційкисневого каркасу з високими фізико-механічними властивостями [5-6]

Отже, досягнутий рівень цих характеристик (корозійна стійкість, термостійкість і інші) визначається в основному властивостями вихідних компонентів і отриманих на їх основі продуктів синтезу. Шляхом введення додаткових інгредієнтів можливо збільшити потенціал міжфазної взаємодії в зоні контакту, який досі повністю не реалізований. Висока реакційна здатність зв'язків -Si-O-Si-, Si-O-Me- в момент деструкції силіційорганічних сполук сприяє інтенсифікації та направленому регулюванню процесів фазоутворення в самому матеріалі і в зоні контакту, що дасть можливість суттєво покращити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості цілого ряду конструкційних матеріалів [5-7].

Тому, відомі композиції для надійного високотемпературного вогнезахисту на основі існуючих наповнених полімерних і силіційорганічних матеріалів, яким притаманна сукупність високих технологічних, адгезійно-міцнісних і вогнезахисних властивостей мають суттєвий недолік, а саме – низьку захисну здатність у температурному інтервалі термодеструкції зв'язки.

Метою роботи є розкриття особливостей впливу чинників на вогнестійкість та ефективність вогнезахисту будівельних конструкцій оброблених вогнезахисними речовинами на основі наповнених силіційорганічних сполук (Al_2O_3 – 35%, КО-978 – 35%, ZrO_2 – 27%, TiO_2 – 3%).

Об'єктом дослідження є вогнезахисні речовини та ефективність вогнезахисту їх покриттів нанесених на будівельні конструкції. У якості зв'язки використовували поліалюмосилоксановий лак КО-978 - 35%, наповнювачами служили алюмінію, цирконію (IV) оксиди (35% – Al_2O_3 ; 27 % – ZrO_2); , міналізатором - титану (IV) оксид (3% - TiO_2).

При дослідженнях використовували передбачені діючими державними стандартами методи (ІЧ-спектрографія, комплексний термічний аналіз, рентгенофазовий та хімічний аналіз, електронно-мікроскопічні дослідження), які дозволяють вивчити фізико-хімічні та фізико-механічні властивості вихідних композицій для вогнезахисних покриттів та їх експлуатаційні характеристики.

Результати досліджень. Вихідні рецептури для вогнезахисних покриттів вибирали із умови отримання максимального вмісту вогнестійких силікатних фаз (муліту та цирконію) та мінімальним вмістом силіцію оксиду, який негативно впливає на термомеханічні властивості. Найбільш доцільно рецептури для вогнезахисних покриттів отримувати шляхом сумісного диспергування стехіометрично розрахованих складів наповнювача у середовищі поліалюмосилоксану у кульових чи бісерних млинах.

Встановлено, що у процесі механохімічного оброблення компонентів здійснюється подрібнення оксидного наповнювача, часткове розривання ланцюга поліалюмосилоксану, що створює можливість прививання остатнього до поверхні оксиду та отримання агрегативностійкої суспензії. Залежно від тривалості часу механохімічного оброблення маса привитого полімеру становить 3,7 – 5,8 мас. %.

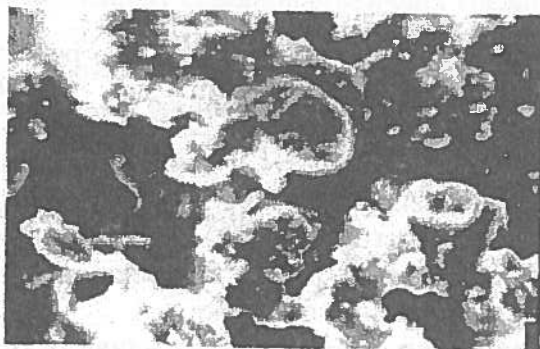
Покриття наносили на вихідні попередньо очищені та обезжирені матеріали із Ст.3, Ст.5 і сталь 09Г2С методом занурення або пульверизації товщиною 300-800 мкм. Текучість суспензії повинна знаходитись в межах 20-26 с. за віскозиметром ВЗ-4. Найбільш раціонально з метою досягнення максимальної мікротвердості можна наносити покриття пошарово товщиною 100-200 мкм, здійснюючи термічне затверднення після кожного нанесення при температурі 523 К. аналогічний результат отримали при затвердненні покриття при кімнатній температурі 297 К за 24 години.

Методом фізико-хімічного аналізу вивчено процеси формування вогнезахисного покриття завдяки взаємодії між компонентами в інтервалі температур 293-1773 К. Встановлено, що нагрівання покриття до температури понад 573 К веде до термоокисної деструкції поліалюмосилоксану з утворенням силіційкисневого каркасу, який виконує роль матриці. Дослідженням встановлена принципова можливість синтезу вогнезахисних покриттів на основі їх армування мулітовою та цирконовою фазами. Їх наявність у складі покриття підтверджується результатами рентгенофазового аналізу, а саме дифракційними максимумами з $d/n = 0.54$; 0.342 ; 0.337 ; 0.260 ; 0.250 ; 0.240 ; 0.210 Нм, характерними для муліту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) та $d/n = 0.460$; 0.310 ; 0.252 ; 0.207 Нм, – для циркону ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) необхідно відзначити, що при нагріванні поліалюмосилоксану проходить синтез армуючої фази покриття, а саме муліту, із продуктів чи термоокисної деструкції, що позитивно впливає на захисні властивості [8]. Тому використання поліалюмосилоксану в якості зв'язки для отримання вогнезахисних покриттів значною мірою збільшує захисний ефект в температурному інтервалі термоокисної деструкції (570-1173 К), а також розширює температурні області їх використання завдяки процесам хімічної взаємодії між компонентами при нижчих температурах, що призводить до утворення гольчастих кристалів муліту, які армують силіційкисневий каркас.

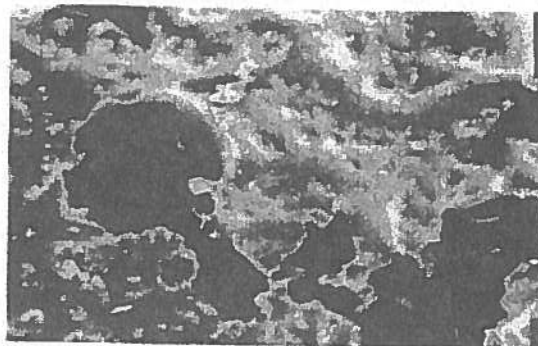
Шляхом зміни складу вихідної композиції, що дає змогу регулювати вміст цирконової фази, можна суттєво впливати на високотемпературну, вогне- і корозійну стійкість вогнезахисних покриттів.

Регулювати фазовий склад та структуру вогнезахисних покриттів можна шляхом введення до вихідних композицій мінералізуючих додатків. У якості додатку використано титановий оксид. Згідно з літературними даними та проведеними дослідженнями, до складу покриття вводили 2 мас. % TiO_2 . Дослідженнями встановлено що при нагріванні покриття температура синтезу муліту і циркону знижується відповідно на 80-120 і 40-60 градусів відповідно.

Вивчено мікроструктуру захисного покриття у широкому інтервалі температур (рис. 1), яка суттєво впливає на формування адгезійної міцності, температуро-і вогнестійкості, а також на суцільність. Отримані результати підтверджують тезу про перехід вогнезахисного покриття при нагріванні від органосилоксанового до оксидного а далі до оксидсилікатного.



б)



а)

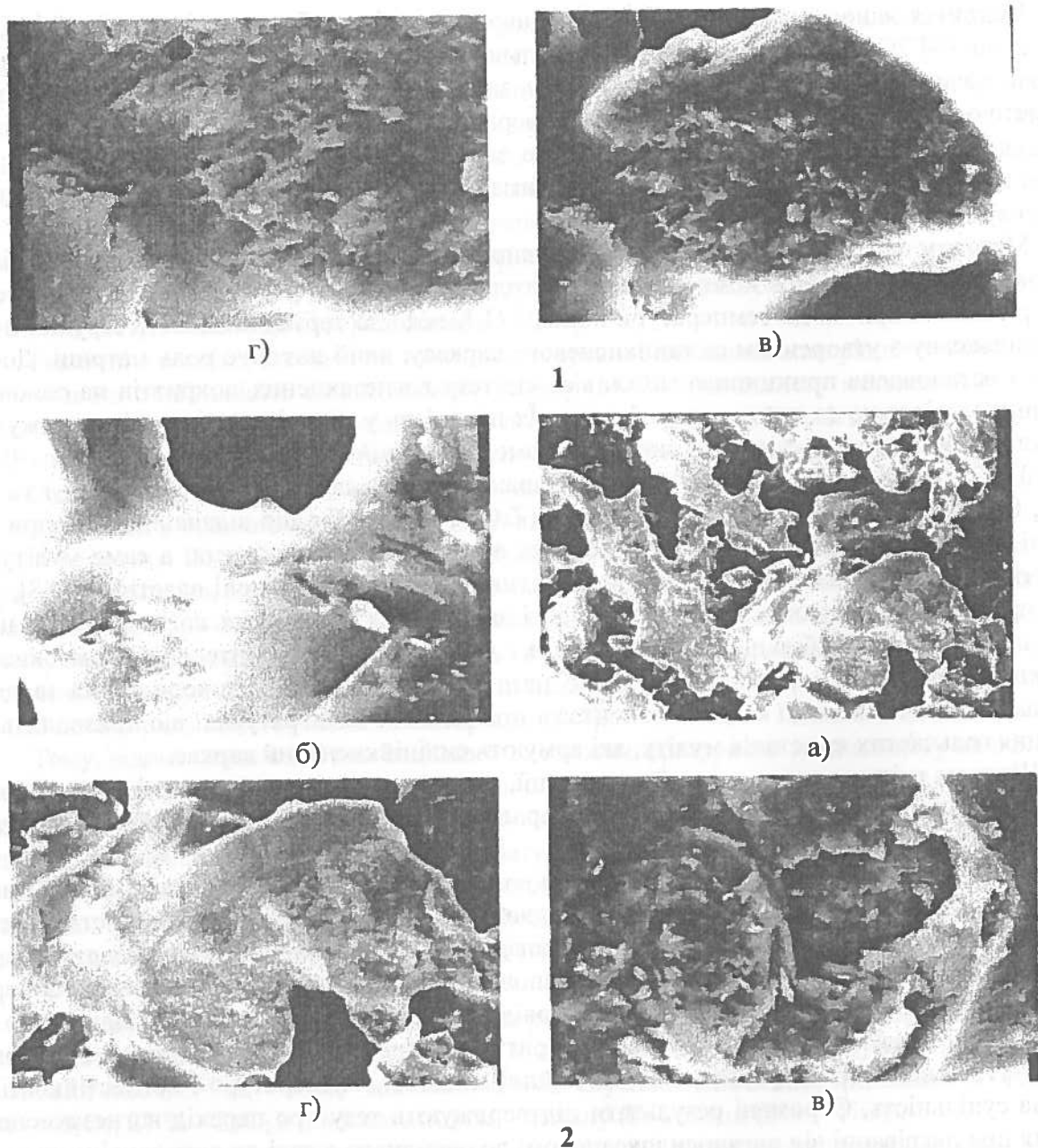


Рис. 1. Мікроструктура захисного покриття при нагріванні до температури:
а) – вихідна, б) – 1073 К, в) – 1673 К, г) – 1773 К; 1 – з додатком 2 мас. % TiO_2 , 2 – без додатку TiO_2

Попередніми дослідженнями встановлено, що використання розроблених рецептур вогнезахисних покриттів з вмістом 35% – поліалюмосилоксанового лаку КО-978; 35 % – Al_2O_3 ; 27 % – ZrO_2 ; 3 % – TiO_2 для сталей Ст.3 Ст.5, 09Г2С, які працюють в умовах високотемпературного нагрівання та дії вогню (573-1273 К), підвищує її довговічність і механічну міцність у 2,1 – 3,7 раза при достатньо високій суцільності (до 93 %) і адгезійній міцності до (до 5,1 МПа) завдяки формуванню щільного захисного шару. На межі контакту між покриттям і металом утворюється проміжний шар товщиною 10-60 мкм залежно від температури нагрівання, який є основою надійного щеплення покриття з основою.

Висновок. Проведеними дослідженнями встановлено принципову можливість отримання вогнезахисних покриттів для металів на основі наповнених оксидами алюмінію та цирконію із мінералізуючими додатками.

Список літератури:

1. Харитонов Н.П. Физико-химические основы получения органосиликатных покрытий / В сборнике «Жаростойкие покрытия для конструкционных материалов». – Л.: Наука, 1977. – С. 10-16.
2. Гивлюд М.М., Свідерський В.А., Федунь А.Б. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів // Матеріали III міжнародної конференції. – Львів, 1996. – С. 182-184.
3. Гивлюд М. М. Високотемпературостійкі захисні покриття поверхонь металів на основі наповнених поліалюмосилоксанів / М. М. Гивлюд, В. В. Артеменко // Зб. наук. пр. – Л., 2009. – №15. – С. 46-50.
4. Гивлюд М. М., Вахула О.М., Топилко Н.І. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу в зоні контакту покриття-підкладка // Хімія, технологія речовин та їх застосування: Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2004. - ; 497. – С. 131-134.
5. Гивлюд М.М., Пона М.Г., Вахула О.М. Жаростійкі покриття для конструкційних матеріалів // Технологія і використання вогнетривів і технічного кераміки в промисловості: Міжнародна науково-технічна конференція. – Харків, 2004. – С. 69-70.
6. ДСТУ Б.В.1.1.-4-98*. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги.
7. 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.

Н.Н. Гивлюд, Я.И. Коций, В.Б. Лоик, В.В. Артеменко

ОГНЕЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ВЕЩЕСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ СИЛИЦИЙОРГАНИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как известно, для снижения показателей пожароопасности материалов или повышения огнестойкости металлических и железобетонных строительных конструкций, осуществляется их огнезащита, в частности, путем образования слоя огнезащитного вещества на их поверхностях. Данная статья посвящена раскрытию особенностей влияния факторов на огнестойкость и эффективность огнезащиты металлических строительных конструкций огнезащитными покрытиями на основе наполненных силицийорганических соединений. Исследованиями установлено, что использование разработанных рецептур огнезащитных покрытий для сталей Ст.3, Ст.5, 09Г2С, работающих в условиях высокотемпературного нагрева и действия огня (573 - 1273 К), повышает их долговечность и механическую прочность в 2.1 – 3.7 раза при достаточно высокой цельности (до 93 %) и адгезионной прочности к (до 5.1 МПа) за счет формирования плотного защитного слоя.

Ключевые слова: огнезащитные вещества, адгезионная прочность, огнестойкость, защитный слой, огнезащита

FIRE PROTECTION OF BUILDING CONSTRUCTIONS BY SUBSTANCES ON THE BASIS OF FILLED SILICIUM ORGANIC COMPOSITIONS

As known, for the decline of indexes of fire insecurity of material or increase of fire-resistance of metallic and reinforced concrete building constructions, their fire resistance is carried out, in particular, by formation of layer of fireproof substance on their surfaces. This article is devoted to present peculiarities of influence of factors on fire resistance and fire resistance efficiency of metallic building constructions by fireproof coatings on the basis of filled silicium organic substances. Researches show that the use of the developed formula of fireproof coating for steel of St.3, St.5, 09G2S, which operate in terms of high temperature heating and fire effect (573-1273 K) promotes its longevity and mechanical durability in 2.1 – 3.7 times at quite high entirety (to 93 %) and adhesion strength to (to 5.1 MPa) due to forming of dense protective layer.

Key words: fireproof substances, adhesive durability, fire-resistance, protective layer, fire protection

