

АДГЕЗІЙНОМІЦНІ ВОГНЕЗАХИСНІ РЕЧОВИНИ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ КАРБОРАНСИЛОКСАНІВ

Розглянуто питання розроблення складів вогнезахисних речовин на основі наповнених карборансилоксанів. Встановлено показники адгезійної міцності вогнезахисних покриттів в процесі нагрівання. Запропонований метод визначення залежності коефіцієнта дифузії від концентрації компонентів покриттів. Встановлена можливість використання розроблених рецептур адгезійноміцних вогнезахисних речовин для вогнезахисту будівельних конструкцій.

Ключові слова: вогнезахисні речовини, адгезійна міцність, карборансилоксан, покриття, підкладка, дифузія.

Постановка проблеми. Розроблення адгезійноміцних вогнезахисних речовин, які б характеризувалися високою механічною, ударною в'язкістю, потребує цілої низки розробок рецептур матеріалів, стійких до дії високих температур. Вихідні компоненти таких вогнезахисних речовин повинні мати високу адгезійну здатність до матеріалу підкладки, бути технологічними в процесі одержання і нанесення на вироби і забезпечувати ізолюючу здатність в широкому інтервалі температур.

Мета роботи полягає у встановленні можливості використання наповнених карборансилоксанів у якості адгезійноміцних вогнезахисних речовин.

Результати досліджень. Якість покриття та забезпечення захисного ефекту залежить від фізико-хімічних процесів, які проходять на межі контакту «покриття – підкладка». Сила адгезійного зчеплення покриттів до різноманітних за своїм хімічним складом підкладок є кількісною та якісною оцінкою цих процесів [1-2]. Важливий вплив також має ступінь підготовки поверхні підкладки та показник температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР).

Такі властивості покриттів, як довговічність та вогнезахисна здатність в умовах експлуатації, значною мірою залежать від величини і стабільності адгезії.

Вивчення температурної зміни адгезійної міцності проводили на покриттях. Як видно з рис. 1 – адгезійна міцність покриттів після затверднення на повітрі змінюється незначно у бік збільшення, що обумовлено умовами розтікання рідкого адгезиву та його полімеризацією. Створення відповідної площі контакту покриттям та підкладкою проходить внаслідок змочування поверхні, заповнення тріщин і впадин. Додаткове термічне оброблення приводить до посилення процесу полімеризації карборансилоксану з виникненням додаткових зв'язків.

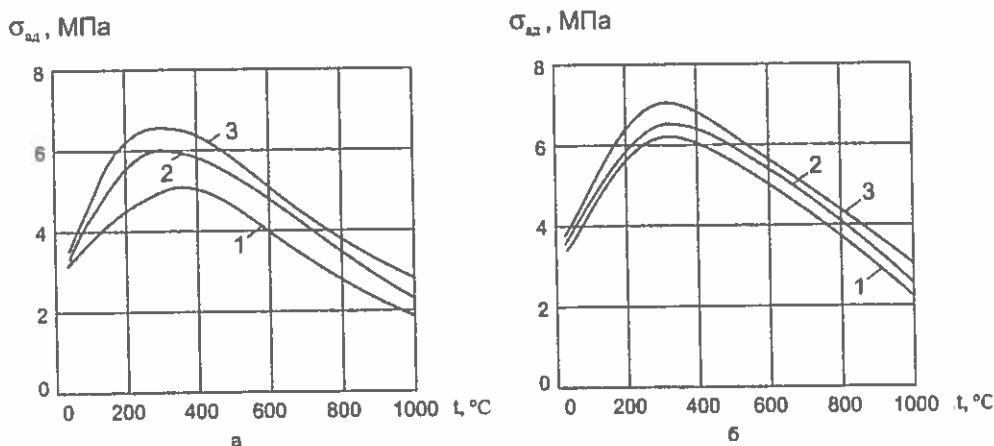


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності вогнезахисних покриттів від температури нагрівання на Ст3кп (а) і залізобетоні (б):
1 – ВЗР № 2; 2 – ВЗР № 5; 3 – ВЗР № 8.

Показник адгезійної міцності плавно зростає для обидвох підкладок до температури нагрівання 300 °С, а далі поступово зменшується внаслідок термоокисної деструкції карборансилоксану і зростання пористості. Необхідно відзначити, що введення до складу композицій для покриття каоліну підвищує показник адгезійної міцності на 15...20 % і 7... 12 % (відповідно для Ст. 3 та залізобетону). Вміст каоліну значно покращує адгезійну міцність покриттів завдяки армуванню його структури, особливо у температурному інтервалі термоокисної деструкції карборансилоксану (600... 980 °С).

Формування вогнестійкого покриття на поверхні сталі проходить у процесі кристалізації компонентів та утворення нових фаз внаслідок евтектичного плавлення поверхневого шару. Основна роль у даному процесі належить дифузії Карбону металу та іонів Бору і Натрію покриття, тому що вказані елементи мають високу дифузійну здатність порівняно з іншими компонентами покриття. Із досягненням евтектичної концентрації у зоні контакту проходить його оплавлення, внаслідок чого перерозподіл елементів проходить при нагріванні терміном до 45 с.

Розподіл елементів у процесі формування вогнезахисних покриттів залежить від коефіцієнта їх дифузії. Тому, серед методів наближеного визначення залежності коефіцієнта дифузії можна використати аналітичний, який враховує всі відомі методи. Автори вважають [1, 2, 3], що точність використання визначається сумою ступеневого ряду при конкретних значеннях концентрації компонентів покриття.

Пропонується метод визначення залежності коефіцієнта дифузії від концентрації $D(N)$ компонентів покриттів на основі рівняння дифузії:

$$dN / dt - d / dx [D(N) dN / dx] \quad (1)$$

з початковими умовами

$$N(x,0) = N_0, x \geq 0 \quad (2)$$

та граничними умовами

$$N(x,0) = N_0 \text{ при } t > 0 \quad (3)$$

$$N(\infty, t) = N_0, \text{ при } t \geq 0; N_n; N_0 = \text{const} \quad (4)$$

При введенні безрозмірних величин, а саме концентрації C , коефіцієнта дифузії $f(C)$ та змінної u , одержимо рівняння:

$$C = (N_{(x,t)} - N_0) / (N_n - N_0)$$

$$f(C) = D(C) / D_0, \text{ де } D_0 = D(C)|_{C=0} \quad (5)$$

$$u = X \sqrt{2D_0 J}$$

В результаті чого одержуємо задачу виду:

$$2udC / du + d / du [f(C) dC / du] = 0 \quad (6)$$

$$C_{(0)} = 1$$

$$C_{(\infty)} = 0$$

Знайдемо рішення задачі (6) у випадку, коли $f(C) \neq \text{const}$

Рівняння (6) подамо у вигляді:

$$dC / du [f(C) dC / du] = -2udC / du$$

Проінтегрувавши його частини одержимо:

$$f(C) \frac{dC}{du} = -2 \int_0^u X \left(\frac{dC_{(x)}}{du} \right) dx + A \quad (7)$$

Рівняння (7) проінтегруємо за частинами:

$$f(C) \frac{dC}{du} = -2u C_{(u)} + 2 \int_0^u C_{(x)} dx + A \quad (8)$$

Прийнявши, що $f(C) \neq 0$ для будь яких значень C та розділивши обидві частини рівняння (4.8) на $f(C)$, одержимо:

$$\frac{dC}{du} = -2u \frac{Cu}{f(C)} = -2u \frac{Cu}{f(C)} + \frac{2}{f(C)} \int_0^u C_{(x)} dx + A \quad (9)$$

Помножимо обидві частини рівняння (4.9) на du та проінтегруємо його

$$C_{(u)} = -2 \int_0^u [XC_{(x)} / f(C)(X)] dx + 2 \int_0^u \left[\int_0^x C_{(\xi)} d\xi / (C_{(x)}) \right] dx + Au + B \quad (10)$$

де $B = \text{const}$

За умови, що $C(0) = 1$, з виразу 10 маємо рівняння $C(0) = B$. Звідки $B = 1$.

Використавши умову $C(\infty) = 0$ та розділивши обидві частини рівняння (10) на u запишемо:

$$C_{(u)} = 2 \int_0^u \left[\frac{(\int_0^x C_{(\xi)} d\xi - xC_x)}{f} C_{(x)} \right] dx + 1 \quad (11)$$

Отримане рівняння (4.11) розв'яжемо методом послідовних наближень:

$$C_{n+1}(u) = -2 \int_0^u \left[\left(\int_0^x C_n(\xi) d\xi - xC_n(x) \right) / f(C_n(x)) \right] dx + 1 \quad (12)$$

Приймаємо $n = 0$, $C(x) = e^x$

$$C_1(u) = 2D_0 \int_0^u \left[(e^x - 1 - x \cdot e^x) / be^x / a + d \right] dx + 1 \quad (13)$$

Якщо функція f задана, то цей інтеграл приблизно можна визначити, підставивши $C_{1(u)}$ у праву частину формули (11).

Оскільки коефіцієнти дифузії елементів під час формування контактного шару значною мірою залежать від їх концентрації, то оцінити перерозподіл кожного компонента є дуже складно.

Приймаємо, що коефіцієнти дифузії елементів покриття в умовах контактного евтектичного плавлення змінюються в межах від $9,2 \cdot 10^{-8}$ м/с до $1,0 \cdot 10^{-5}$ м²/с [3], що є характерним для дифузії у рідкій фазі. Задавшись залежністю коефіцієнта дифузії $D(c)$ за допомогою відрізка прямої, яка проходить через точки з координатами $(0; 10^{-8})$ та $(0,04 \cdot 10^{-5})$, початкова концентрація модульного коефіцієнта дифузії дорівнює 10^{-8} см²/с, евтектична концентрація C у сталі становить 4,1 мас.%, а коефіцієнт дифузії приймаємо рівним 10^{-5} см/с.

Рівняння прямої запишемо у вигляді:

$$D(c) = (b/a)Cd \quad (14)$$

Шляхом введення значень $a = 4,1 \cdot 10^{-2}$; $b = 10^{-5} - 10^{-8}$; $d = 10^{-8}$; $m = ib + ad$ для нульового наближення одержимо:

$$C_1(u) = D_0 \left[\left(\frac{2a}{b} \right) u - \left(\frac{a}{b} \right) u^2 + \left(\frac{2a^2 d}{b} \right) \int_0^u \left[\frac{x}{b \cdot e^x + ad} \right] dx - \left(2a \cdot \frac{m}{b} \right) \int_0^u \left[\frac{1}{be^{-x} + ad} \right] dx + 1^0 \right] \quad (15)$$

Виразувавши окремо два інтеграла, розклавши підінтегральну функцію за формулою Тейлора і підставивши одержані вирази у формулу (12), запишемо:

$$C(u) \approx 1 + D_0 \left[\left(\frac{2a}{b} \right) u - \left(\frac{a}{b} \right) u^2 + \left(\frac{2m}{b \cdot d} \right) \ln(b + ade^{-u}) - \left(\frac{2m}{bd} \right) \ln m - \left(\frac{2a}{b} \right) u \ln(b + ade^{-u}) + \left(\frac{2a}{b} \right) u \ln m - \left(\frac{a^2 d}{bm} \right) u^2 + \left(\frac{d^3}{3m^2} \right) u^3 - \left(\frac{a^2 d (b - ad)}{12m^3} \right) u^4 \right] \quad (16)$$

Розподіл концентрації Натрію, Бору і Карбону за вказаних значень a , b , d і m розрахуємо згідно із розробленою програмою.

Встановлено, що при заданих параметрах процесу насичення концентрація елементів за глибиною у зоні контакту «покриття-підкладка» 0,1- 0,4 мм досягається протягом часу 8...45 с і 4...32 с при нагріванні відповідно до температури 1000 °C і 1200 °C (рис. 2).

Розрахункові дані є співрозмірними з одержаними експериментально [3, 4] при вивченні залежності глибини перехідного шару внаслідок контактної взаємодії при нагріванні.

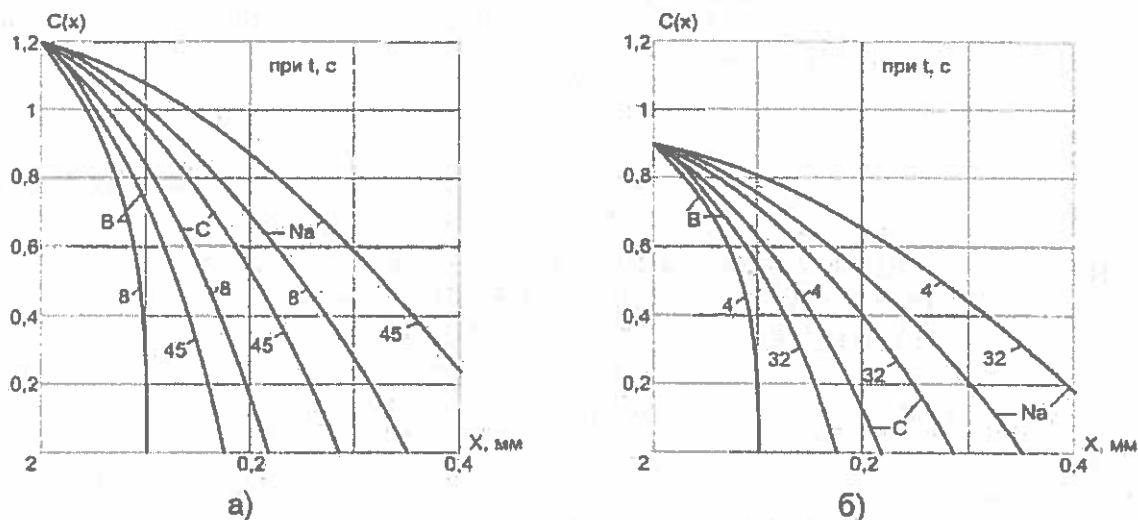


Рис. 2. Розподіл концентрації Бору, Натрію і Карбону покриття при нагріванні до температури 1000 °C (а) і 1200 °C (б)

Мікроструктуру контактного шару вогнезахисного покриття на металі показано на рис. 3



Рис. 3. Мікроструктура контактної шару «покриття – Ст. 3» (x 2000)

Висновок. Таким чином, запропонований наближений метод розрахунку концентрації елементів покриття за умови її функціональної залежності від коефіцієнта дифузії дозволяє встановити, що при заданих параметрах процесу насичення в зоні контакту максимальне насичення при товщині шару 0,1-0,4 мм досягається відповідно за 8-45 с і 4-32 с при нагріванні до температури 1000 °C і 1200 °C.

Список літератури:

1. Лоїк В.Б. Вплив температури нагрівання на процеси масопереносу у зоні контакту «вогнезахисне покриття – метал» / В.Б. Лоїк // Пожежна безпека: Зб. наук. пр. – Л., 2010. – №16. – С. 44-49.
2. Лоїк В.Б. Зависимость термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) защитных покрытий / В.Б. Лоїк // Актуальные вопросы пожарной безопасности: Материалы XXI Междунар.науч.-практ. конф. – М: ВНИИПО, 2010. – Ч.1. – С. 254-255.
3. Гивлюд Н.Н. Формирование переходного слоя системы «Жаростойкие покрытия-металл» в процессе нагревания / Н.Н. Гивлюд, В.Б. Лоїк, Ю.В. Гуцуляк // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы : Материалы междунар. науч.-практ. конф. – М., 2010. – Ч.1.– С. 170.

4. Процессы взаимодействия между компонентами защитных покрытий при действии огня /В.Б. Лоик, С.Я. Вовк, Н.Н. Гивлюд // Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации : Сб. материалов междунар. науч.-практ. конф. – Г., 2010. – Ч.1. – С. 132-134.

В.Б. Лоик, А.В. Хлевной

АДГЕЗИОННО ПРОЧНЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННЫХ КАРБОРАНСИЛОКСАНОВ

Рассмотрены вопросы разработки составов огнезащитных веществ на основе наполненных карборансилоксанов. Установлены показатели адгезионной прочности огнезащитных покрытий в процессе нагревания. Предложенный метод определения зависимости коэффициента диффузии от концентрации компонентов покрытий. Установлена возможность использования разработанных рецептур адгезионностойких огнезащитных веществ для огнезащиты строительных конструкций.

Ключевые слова: огнезащитные вещества, адгезионная прочность, карборансилоксан, покрытия, подложка, диффузия.

V.B. Loik, O.V. Khlevnoy

FIREPROOF FILLED CARBORANSILOXANE BASED SUBSTANCES OF HIGH ADHESION STRENGTH FOR FIRE PROTECTION OF BUILDING STRUCTURES

The article deals with development of recipes for carboransyloxane-based fireproof materials. The adhesion properties of fire protective coatings during heating are defined. The way to determine how the diffusion coefficient depends on the concentration of component coating is shown. The possibility to use of fireproof materials for fire protection of building structures is proved.

Key words: fire-protective materials, adhesion strength, carboransyloxane, coating, substrate, diffusion.

