

М.М. Гивлюд д-р техн. наук, професор, О.І. Башинський канд. техн. наук (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

АТМОСФЕРОСТІЙКІ ВОГНЕСТІЙКІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ МЕТАЛЕВИХ ТА ЗАЛІЗО-БЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ

Розглянуто питання розроблення складів атмосферо-стійких вогнезахисних покриттів на основі наповнених карборансилоксанів. Наведено результати залежності впливу агресивних факторів зовнішнього середовища на властивості захисних покриттів. Вивчено закономірності впливу агресивної дії води, парів та знакомінних температур на властивості матеріалу. Проаналізовано та встановлено закономірність зміни крайового кута змочування на захисний ефект. Встановлена можливість використання розроблених складів покриттів для захисту металевих та бетонних конструкцій.

Ключові слова: вогнезахисні покриття, атмосферостійкість, водопоглинання, крайовий кут змочування, шорсткість поверхні.

Постановка проблеми. Вирішення питання одержання вогнезахисних покриттів з високою механічною і корозійною міцністю, ударною в'язкістю, термо- і жаростійкістю та поєднання цих властивостей із властивостями кераміки, яка характеризується значною вогнетривкістю і опором до окиснення, потребує цілої низки розробок складів матеріалів, стійких до дії високих температур і корозійно-активних середовищ.

Вихідні компоненти таких захисних покриттів 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. При створенні покриттів комплексного захисту також необхідно враховувати реакційну здатність функціональних груп вихідних компонентів можливість їх взаємодії з утворенням нових стабільних термо- і жаростійких фаз.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Для композицій з високими температуро- і жаростійкими властивостями найбільш перспективними є оксиди алюмінію, цирконію, титану, силікати і деякі види силіційорганічних матеріалів. Враховуючи попередній досвід [2, 4, 5], захисні покриття можна синтезувати з використанням силіційорганічних і силіційелементоорганічних лаків, тугоплавких оксидів і силікатів, які в процесі нагрівання утворюють термо- і жаростійкі керамічні фази.

Оксидні наповнювачі механічно змішані із силіційорганічними полімерами, можуть діяти як інгібітори або каталізатори процесу [6]. Крім того, взаємодія продуктів деструкції полімерів і оксидних наповнювачів при високих температурах вивчена тільки для деяких наповнювачів і типів зв'язок.

Зазначені процеси можуть проходити в окисному, інертному і інших середовищах, а також у вакуумі. Тому, для визначення температурних діапазонів їх використання необхідно дослідити процеси, які проходять у композиціях при їх одержанні і нагріванні.

Як силіційорганічні зв'язки можна використовувати карборансилоксани, які здатні виконувати свої функції в умовах температури вищої від температури термоокисної деструкції завдяки збереженню силіційкисневого каркасу.

Мінеральні та оксидні наповнювачі повинні мати високу стійкість до дії агресивних факторів, яка визначається вільною енергією їх утворення із елементів. Враховуючи ці ознаки і сумісність із силіційорганічними сполуками, найбільш доцільно використовувати оксиди алюмінію, титану, цирконію, каоліни.

Попередні результати дослідження модельних систем $Al_2O_3-SiO_2$, ZrO_2-SiO_2 , $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ показали, що найбільш оптимальними є маси з мінімально можливим вмістом кремнезему після термоокисної деструкції силіційорганічних сполук, тобто трохи меншим від стехіометричного складу муліту і циркону. Збільшення вмісту кремнезему призводить поруч із

інтенсифікацією кристалізації нових фаз (муліту і циркону) до утворення (3-кристобаліту, який значно погіршує властивості захисних покриттів.

Мета роботи полягає у встановленні можливості використання наповнених карборан-силоксанів у якості атмосферо- вогнестійких захисних покриттів.

Результати досліджень. Виходячи із цілей використання захисних покриттів і властивостей силіційорганічних сполук, були вибрані такі склади вихідних композицій і вивчені їх властивості (табл.1). На основі попередніх результатів досліджень запропоновано такі склади вихідних композицій для захисних покриттів.

Таблиця 1

Склади наповнених силіційорганічних композицій

№ з/п	Вид і вміст зв'язки	Наповнювач, мас. %		
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Каолін
1	К-2104,20	50	25	5,0
2	К-2104, 22,5	40	30	7,5
3	К-2104, 25	40	25	10,0
4	К-2104, 27,5	40	20	12,5
5	К-2104, 30,0	35	20	15,0
6	К-2104, 32,5	30	20	17,5

Можливість алюмінію оксиду змінювати реакційну здатність зв'язку Si-C в широкому діапазоні, а також утворювати алюмосилікати шляхом зв'язування продуктів деструкції силіційорганічних сполук обумовлює його вміст практично в усіх складах захисних покриттів. Збільшити температуро- і жаростійкість покриттів можна шляхом введення в композицію діоксиду цирконію, який також може зв'язуватися з силіційкисневим каркасом при дії високих температур.

Як відомо, довговічність та експлуатаційна надійність будівельних матеріалів і конструкцій визначаються стійкістю захисного покриття до дії несприятливих атмосферних чинників.

У реальних умовах експлуатації матеріали та вироби піддаються комплексній дії значної кількості атмосферних чинників. Окрім того, їх накопичення значною мірою підвищує корозійну активність. Це обумовлює доцільність кількісної оцінки стійкості розроблених складів захисних покриттів до дії атмосферних чинників.

Атмосферостійкість покриттів залежить від складу нанесених на захищувані матеріали композицій, способу їх нанесення, температурного режиму затверднення тощо. Запропоновані склади захисних покриттів наносили на попередньо оброблені поверхні шаром товщиною 0,4-0,6 мм. Затверднення покриття проходило за кімнатної температури протягом 24 годин для досягнення максимального ступеня мікротвердості (не менше 120,0Н/м² · 10⁶).

Як вже зазначалося формування покриття супроводжується процесами змочування і розтікання суспензії, утворення площі контакту між фазами та виникнення адгезійного зв'язку.

Прискорені дослідження щодо визначення атмосферостійкості показали високу ізолюючу здатність покриттів, яка залежить від вмісту карборансилоксану та каоліну (табл. 2).

Крайовий кут змочування для всіх досліджуваних покриттів більший за 90 градусів, що підтверджує їх високу гідрофобність. Водопоглинання покриттів на бетоні практично у 1,5-2 рази вище, ніж аналогічний показник для сталі Ст 3 завдяки нижчій однорідності, що визначається рельєфом поверхні.

Дослідження динаміки змін показників захисної здатності покриттів під дією атмосферних чинників вказує на погіршення їх властивостей, особливо для покриттів наповнених каоліном через їх високу адсорбційну здатність.

Фізичні властивості захисних покриттів

№ складу покриття	Крайовий кут змочування, градуси				Водопоглинання після 48 год експозиції, %	
	на сталі марки Ст3		на бетоні		на сталі марки Ст 3	на бетоні
	293 К	243 К	293 К	243 К		
1	92	90	91	90	0,58	0,92 ;
2	96	91	93	91	0,45	0,63
3	103	90	97	90	0,14	0,27
4	93	89	90	88	0,52	0,77
5	95	93	91	89	0,43	0,62
6	98	90	92	88	0,18	0,29
7	93	89	90	90	0,43	0,57
8	95	93	91	92	0,41	0,62
9	102	89	93	89	0,32	0,51

Експлуатаційні властивості наповнених силіційорганічних покриттів суттєво змінюються в умовах довготривалої дії від'ємних температур (експозиція 240 год; $T = 243 \text{ K}$, підкладка – Ст 3) (рис. 1).

Крайові кути змочування за вказаної температури становлять 88...93 градуси, що на 4...13 градусів менше порівняно із аналогічними даними за кімнатної температури (див. табл. 2). Максимальне значення гідрофобності спостерігається під час захисту покриттями складів № 2, 5 і 8. Отже, стійкість захисних покриттів до дії від'ємних температур залежить в основному від вмісту карборансилоксану та каоліну.

Як видно з рис. 1, залежність відносного ступеня екранування (X^1) від тривалості експозиції для покриттів складу № 2, 5 і 8, які мають найбільш стабільні властивості за дії від'ємних температур, має чітко визначений екстремальний характер. Після перших 48 год експозиції показник X^1 досягає мінімуму, а до 96 год починається його значне підняття з наступним поступовим спадом. Значення відносного ступеня екранування стабілізується після 150 год експозиції, а після 240 годин його значення становить 0,42...0,48.

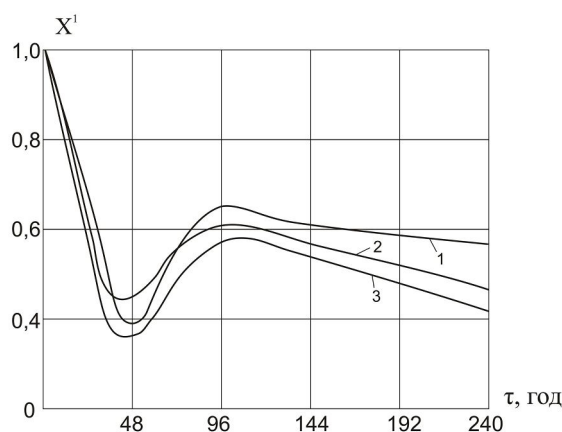


Рис. 1. Залежність відносного ступеня екранування від тривалості експозиції для покриттів складу:

1 – № 2; 2 – № 5; 3 – № 8 на Ст3 за від'ємної температури (243 К)

Таким чином, дія від'ємних температур незначною мірою впливає на гідрофобність захисного покриття. Крайові кути змочування зменшуються не більше ніж на 4...13 градусів і для більшості покриттів перевищують 90 градусів, що пояснюється дією мінерального наповню-

вача, який значною мірою знижує дифузію води. Поряд з руйнуючою дією води за від'ємних температур можлива деструкція самого матеріалу.

Лабораторними дослідженнями встановлено, що циклічна дія знакозмінних температур значно глибше впливає на гідрофобність (табл. 3). Крайовий кут змочування під час експозиції тривалістю 24 цикли зменшується на 10...18 градусів, а відносний ступінь екранування – на 0,04...0,08.

Таблиця 3

Крайовий кут змочування покриттів після циклічної дії знакозмінних температур тривалістю 24 цикли

№ складу покриття	Крайовий кут змочування, градуси	
	На Ст3	На бетоні
1	81	79
2	88	86
3	95	93
4	75	73
5	89	84
6	87	83
7	85	81
8	86	83
9	98	85

Аналізуючи результати досліджень атмосферостійкості покриттів необхідно відзначити, що запропонований метод механохімічного диспергування оксидів та силікатів у середовищі карборансилоксану забезпечує формування матеріалу з покращеними ізолюючими та захисними властивостями. Дія атмосферних чинників не викликає глибокого руйнування захисних покриттів. Основні процеси окиснення протікають тільки у поверхневому шарі полімеру без значного зменшення вмісту наповнювача.

Те, що корозійні процеси проходять у поверхневих шарах покриття підтверджується зміною їх шорсткості. Після випробувань в умовах сухого (вологість до 60%) та вологого (вологість 90%) середовища протягом 1 року максимальне збільшення шорсткості R_a та R_z виявлено для складу № 9 (на 48,9%) і мінімальне – для складу № 5 (на 25%), максимальний і мінімальний показники шорсткості становили відповідно 0,683 і 0,487 мкм (у сухих умовах). У вологих умовах максимальне збільшення шорсткості встановлено для складу № 6 (на 80,4%), мінімальне – для складу № 1 (на 54,8%), значення максимальної і мінімальної шорсткості становлять відповідно 1,331; 1,573 мкм (табл. 4).

Таблиця 4

Зміна шорсткості поверхні покриттів під час випробувань

№ складу покриття	Показник R_a (чисельник) та R_z (знаменник), мкм	
	у сухих умовах	у вологих умовах
1	0,323/0,521	0,412/0,912
2	0,357/0,537	0,391/1,141
3	0,412/0,683	0,382/1,240
4	0,352/0,487	0,253/1,007
5	0,381/0,510	0,268/1,217
6	0,351/0,612	0,308/1,573
7	0,287/0,492	0,408/0,978
8	0,312/0,572	0,398/1,127
9	0,308/0,603	0,348/1,331

Примітка: R_a – значення шорсткості до випробування;

R_z – значення шорсткості після випробування

Отже, мінімальне значення шорсткості характерне для покриття складу № 5, а максимальне – складу № 9. Корозійні процеси у вологих умовах перебігають інтенсивніше, про що свідчать більш високі значення R_a та R_z .

Збільшення показника шорсткості підтверджується зміною мікроструктури поверхні захисних покриттів (рис. 2).

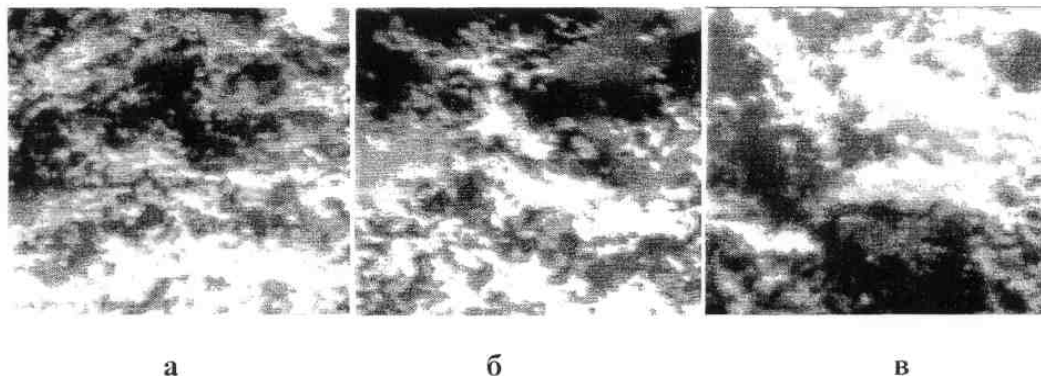


Рис. 2. Мікроструктура поверхні захисного покриття (склад № 5) після випробувань:

а – вихідний; у сухих (б) та вологих (в) умовах (x 1000)

Найбільш інтенсивно цей процес проходить на поверхні покриття складу № 5. Руйнування відбувається на окремих ділянках площею 200 x 400 мкм.

Адгезійний контакт з поверхнею металу для всіх досліджуваних захисних покриттів міцний і його руйнування внаслідок дії зовнішнього середовища не виявлено.

Висновок. Встановлена можливість використання наповнених карборансилоксанів у якості атмосферо-стійких вогнезахисних покриттів для підвищення довговічності бетонних та металевих конструкцій.

Список літератури:

1. Бушев В.П. Огнестойкость зданий / Бушев В.П., Пчелинцев В.А., Федоренко В. С. – М: Стройиздат, 1970. – 261 с.
2. Файбишенко В.К. Металлические конструкции / Файбишенко В.К. – М: Стройиздат; 1984. – 336 с
3. Развитие металлических конструкций. Работы школы Н.С. Стрелецкого / [под ред. Кузнецова В.В.] – М: Стройиздат, 1987. - 575 с.
4. Бартелеми Б. Огнестойкость строительных конструкций / Б. Бартелеми, Ж. Крюппа.; пер. с франц. М. В. Предтеченского. – М.: Стройиздат, 1985. – 216 с.
5. Богословский В. Н. Огнестойкость конструкций зданий с учетом режима пожара/ В. Н. Богословский, В. М. Ройтман // Строительная механика и расчет сооружений. – 1984. – №5. – С. 8-14.
6. Зенков Н.И. Строительные материалы и горение их в условиях пожара / Н.И. Зенков. – М.: Стройиздат. – 205 с.
7. Романсиков И.Г. Огнестойкость строительных конструкций из эффективных материалов / И.Г. Романенков, В.Н. Зигерн-Корн. – М: Стройиздат, 1984. – 240 с.
8. Миловапов А.Ф. Стойкость железобетонных конструкций при пожаре / А. Ф. Милованов. – М.: Стройиздат, 1998. – 304 с.
9. Романенков И. Г. Огнезащита строительных конструкций / И.Г. Романсиков, Ф.А. Левитес. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.
10. Страхов В.Л. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В.Л. Страхов, А. Гаращенко // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 2-5.

Н.Н. Гывлюд д-р техн. наук, профессор, О.И. Башинський канд. техн. наук (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

АТМОСФЕРОУСТОЙЧИВЫЕ-ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Рассмотрены составовы атмосфероустойчевых защитных покрытий на основе наполненных карборансилоксанов. Приведены результаты зависимости влияния агрессивных факторов внешней среды на свойства защитных покрытий. Изучены закономерности влияния агрессивного воздействия воды, паров и знакопеременных температур на свойстве материала. Проанализирована и установлена закономерность изменения краевого угла смачивания на защитный эффект. Установлена возможность использования разработанных составов покрытий для защиты металлических и бетонных конструкций от действия атмосферных факторов.

Ключевые слова: атмосфероустойчивость, водопоглощение, краевой угол смачивания, шероховатость поверхности.

M.M. Hyvlyud, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, O.I. Bashynskiy, Candidate of Sciences (Engineering), (Lviv State University of Vital Activity Safety)

ATMOSPHERE-RESISTANT AND FIRE - PROTECTIVE COATINGS FOR METALLIC AND REINFORCED CONCRETE CONSTRUCTIONS

The article deals with development of weather-proof protective coatings on the basis of filled carbonatsyloxans. The results of dependence of the influence of aggressive factors of inner environment on the characteristics of protective coatings are described. The peculiarities of the influence of aggressive act of water, steam and variable temperatures on the material are studied. The regularity of changing of regional angel of moistening on the protective effect is analysed and established. The ability of using of elaborated structures of coatings for protection of metal and concrete constructions from the influence of atmospheric factors.

Key words: weather resistance, absorption of water, regional angel of moistening, roughness of coating

