

УДК 624.074

Т.Б. Юзьків, канд. техн. наук, доцент, О.І. Башинський, канд. техн. наук, доцент, С.Я. Вовк

ВОГНЕЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ З МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕТИЛФЕНІЛСИЛОКСАНІВ

У статті наведено результати досліджень впливу оксидних додатків на процеси формування структури та фазового складу покриттів для захисту будівельних конструкцій з металів та сплавів в умовах впливу високих температур. Розроблені вогнезахисні рецептури для утворення вогнезахисних покриттів випробувані на підкладках із сталі Ст-3, та алюмінієвого сплаву АМг-6 для їх захисту від впливу високих температур в інтервалі температур 673-973 К.

Ключові слова: формування, рецептури, покриття, фази, легкоплавкі добавки, вогнестійкість.

T. Yuzkiv, Cand. of Sc. (Eng.), Sen. Lect., O. Bashynskiy, Cand. of Sc. (Eng.), Sen. Lect., S. Vovk

FIRE RETARDANT COATINGS FOR BUILDING CONSTRUCTIONS MADE OF METALS AND THEIR ALLOYS BASED UPON IMPREGNATED POLY METHYL PHENYL SILOXANES

Results of the researches of influence of some oxide additives upon the processes of formation of structure and composition of some coatings for the protection of building constructions made of metals and their alloys under high temperature influence conditions are rendered in the paper. A number of fire retardant compositions have been developed for the formation of fire retardant coatings and those were tested using bottom layers made of St3 steel as well as those made of AMg-6 aluminum alloy for their protection from high temperature influence within the temperature range of 673 to 973 K.

Keywords: formation, compositions, coating, phases, low melting additives, fire resistance rating.

Під час пожежі незахищені металоко́нструкції дуже швидко нагріваються до критичної температури, при якій вони втрачають свою несучу здатність. За умов втрати несучої здатності металоко́нструкція (ферма, балка, колона) рушиться. Для прикладу: як встановила експертна комісія «Близнюки» в Нью-Йорку руйнувалися не від удару літаків, а від впливу температури пожежі, що розпочалась після цього. Металоко́нструкції мали недостатній вогнезахист і не витримали дії вогню та високих температур в приміщеннях будівель.

Підвищення межі вогнестійкості металоко́нструкцій дозволяє забезпечити евакуацію і тим самим зберегти під час пожежі життя людей та матеріальні цінності. В даний час спостерігається значне розширення ринку вогнезахисних матеріалів. Успішно розробляються нові вітчизняні засоби вогнезахисту, упроваджуються зарубіжні. У цьому різноманітті вогнезахисних матеріалів і технологій перед проектувальником і забудовником постає завдання оптимального вибору засобів пасивного вогнезахисту стосовно конкретних об'єктів з можливістю раціонального використання вітчизняних сировинних ресурсів, що є підґрунтям для даного напрямку досліджень [1].

Вибір вихідних матеріалів для проведення досліджень визначався їх стійкістю до дії високих температур та агресивних факторів і сумісністю компонентів з можливістю одержувати в умовах нагрівання захисні покриття з високими показниками вогнестійкості, адгезійної міцності, атмосферної стійкості та корозійного захисту [2].

Під час проведення експериментів використано найбільш характерні види силіційорганічних сполук, які виробляються промисловістю та характеризуються високою еластичністю, термостійкістю, адгезією, а особливо - поліметилфенілсилоксан (КО-08).

Мінеральні наповнювачі обирали за їх стійкістю до дії високих температур та можливістю взаємодії із мінеральним залишком зв'язки з утворенням силікатів. Зазначеним вимогам найбільшою мірою відповідали алюміній оксид та хром оксид.

Ефективність захисної дії вогнезахисних речовин визначали на підкладках із сталі та алюмінієвого сплаву, які можуть знаходитись в умовах комплексної дії високотемпературного нагрівання та зовнішніх агресивних факторів і потребують антикорозійного захисту, а саме - сталь Ст-3.

Дослідження ефективності механохімічного оброблення для одержання седиментаційностійких вихідних композицій проводили у кульових млинах. Товщина розмелювання і фракційний склад наповнювача, а також диференційний розподіл дисперсних частинок визначали на лазерному аналізаторі LAU-14.

В роботі використано комплекс фізико-хімічних методів експериментальних досліджень: ІЧ-спектроскопія, комплексний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, хімічний аналіз, електронно-мікроскопічні дослідження структури поверхневого шару покриттів, фізико-хімічні дослідження дифузійних характеристик модифікованих матеріалів. Експериментальні дослідження експлуатаційних властивостей захисних покриттів виконані з використанням стандартних загальновідомих методик і повірених засобів вимірювання.

Оптимізацію складу вогнезахисних рецептур для захисних покриттів проводили за допомогою математичного, ортогонально-комплексного планування.

Виходячи із умови технологічних факторів синтезу муліту та тіаліту з оксидних систем для виготовлення вогнезахисних речовин для захисних покриттів, як з теоретичної так і з практичної точки зору, актуальним є дослідження питання термодинамічних основ перебігу хіміко-технологічного процесу. Тому проведено термодинамічні розрахунки для встановлення температурних областей синтезу муліту і тіаліту. Вихідною точкою для реалізації розрахунку є використання доступних термодинамічних констант ентальпії та вільної енергії Гіббса їх утворення із оксидів. Окремо розраховано температуру утворення муліту, який є компонентом вихідних композицій для захисних покриттів. При розрахунках враховували можливість синтезу муліту та тіаліту із використанням як кристалічного так і аморфного силіцію оксиду.

Проведено розрахунок термодинамічних параметрів можливості утворення найбільш розповсюджених силікатних фаз, які наявні у органосилікатних матеріалах і відіграють основні функції у формуванні експлуатаційних властивостей.

Одержані нами залежності значень енергії Гіббса від температури показали, що нагрівання до температури вище від 773 К приводить до появи у складі мінералу муліту.

Процес мулітоутворення у наповненому алюміній оксидом і титан оксидом в поліметилфенілсилоксані з додатком Cr_2O_3 починається при нагріванні до температури 773 К, що на 80 К нижче, ніж без додатку і на 20 К вище, ніж з легкоплавким додатком (рис.1). Відмінність полягає тільки у температурі початку взаємодії і кількісному співвідношенні новоутворених фаз.

Тіалітоутворення відбувається за умов нагрівання до температури 893 К, що на 60 К нижче, ніж без додатку. Найбільш інтенсивно процеси взаємодії відбуваються в інтервалі температур 873... 973 К для муліту і 823... 893 К для тіаліту. Кристобаліт знаходиться у складі покриття при нагріванні до 973 К, після чого зникає за рахунок взаємодії і розчинення у розплаві. Скловидна фаза (розплав) утворюється під час нагрівання до температури 813 К і зі зростанням температури її кількість збільшується. Фазовий склад покриття при нагріванні до 973 К, мас. %: муліт – 25...28; тіаліт - 36...40; Cr_2O_3 - 12... 14; скловидна фаза – 5... 6.

Отже, в процесі нагрівання наповнених силіційорганічних зв'язків з додатками Cr_2O_3 відбуваються процеси взаємодії між компонентами складників. При цьому на 80... 100 К знижується температура початку утворення мулітової та тіалітової фаз і їх вміст зростає у 1,4... 1,6 рази порівняно з системами без додатку і в 2,0.. 2,2 рази порівняно із системами з легкоплавкими додатками.

Фазовий склад наповнених алюмінію оксидом силіцій органічних зв'язок з додатками Cr_2O_3 практично не змінюється в процесі нагрівання, але структура покриття є суттєво різною. Тому розглянемо вплив додатку на зміну розмірів кристалів муліту в процесі нагрівання за умов майже однакового їх вмісту у складі покриття.

Мікроструктура покриття на основі наповнених КО-08 - Al_2O_3 - TiO_2 з додатком Cr_2O_3 після нагрівання до температури 873 К подана голчастими і призматичними кристалами мінералу муліту розміром 50 ...80 мкм пластинчастими кристалами корунду та невеликим вмістом скловидної фази. Пористість матеріалу менша порівняно з покриттями без додатку (рис.1.) Введення Cr_2O_3 призводить до зменшення розмірів кристалів муліту до 20...30 мкм (рис.1б). В покриттях на основі поліметилфенілсилоксанових зв'язок помітні кристали голчастої форми з частково оплавленою поверхнею, а в покриттях з хром оксидом розміри кристалів муліту становлять 30...50 мкм. Пластинчасті кристали тіаліту мають розмір до 10 мкм і не залежать від додатку.

Одержані результати досліджень свідчать, що введення 20 мас.% хрому в умовах нагрівання композиції вище від 773 К сприяє утворенню первинного мінералу муліту, а в інтервалі температур 773.. 973 К - вторинного у вигляді гексагональних призм, що значно покращує структуру покриття і як наслідок, збільшує його міцність.

Досліджено вплив додатків - хром оксиду (1...3 мас. %) на кінетику процесів взаємодії між компонентами систем КО-08 - Al_2O_3 - TiO_2 з додатком Cr_2O_3 в процесі нагрівання. Встановлено, що введення додатків Cr_2O_3 під час нагрівання до температур 773, 873 і 973 К відповідно приводить до утворення у складі композицій легкоплавких евтектик, які добре змочують тонкодисперсні оксиди, сприяють кристалізації муліту при температурі 773 К та запобігають утворенню β -кристобаліту.

Отже, введення додатку Cr_2O_3 під час нагрівання до температур 773, 873 і 973 К відповідно на 170...230° градусів знижує температуру утворення мулітової фази, сприяє ущільненню структури покриття та майже повністю виключає стадію перетворення реакційноздатного силіцію оксиду у β -кристобаліт. Наявність у складі термообробленого матеріалу легкоплавкої скловидної фази негативно впливає на стійкість покриття до дії високих температур.

Для з'ясування можливості зниження температури взаємодії між компонентами композиції та збереження їх високотемпературних властивостей нами досліджено вплив хрому і титану оксидів на процеси фазо- і структуроутворення в умовах нагрівання композиції на основі системи КО-08 - Al_2O_3 - TiO_2 з додатком Cr_2O_3 . Показано, що введення 2 мас.% Cr_2O_3 до зазначеної системи знижує на 80 градусів температуру кристалізації муліту порівняно із матеріалом без додатку.

Виконано комплекс досліджень щодо впливу додатку хрому оксиду на процеси взаємодії між компонентами під час нагрівання. Встановлено, що при введенні до складу композиції системи КО-08 - Al_2O_3 - TiO_2 2 мас.% та додатку Cr_2O_3 на 80° град знижується температура утворення мулітової та на 100 градусів тіалітової фаз, а також у 1,4... 1,6 рази зростає їх вміст порівняно із системами без додатку.

Одержані результати доводять, що в процесі взаємодії між компонентами на основі системи КО-08 - Al_2O_3 - TiO_2 з додатком Cr_2O_3 в умовах нагрівання в тонких плівках оксидних матеріалів та при заміні хром оксиду на силіційорганічний компонент відбуваються процеси взаємодії між компонентами із утворенням стійких до дії високих температур мулітової та тіалітової фаз. Таким чином, шляхом введення до їх складу додатків можна зменшити температуру синтезу та регулювати фазовий склад і структуру матеріалу, що було використано під час розроблення вогнезахисних рецептур для утворення вогнезахисних покриттів.

Вивчені нами закономірності процесів взаємодії між компонентами силіційорганічних сполук, алюміній, титан та додаток хрому оксидами при нагріванні створили умови для вибору вихідних рецептур для захисних покриттів та ефективних методів їх регулювання.

Встановлено, що одержати седиментаційностійкі вихідні композиції для захисних

покриттів можливо здійснити шляхом механохімічного диспергування оксидних наповнювачів із силіційорганічними сполуками, що супроводжується процесами фізичної адсорбції, руйнуванням кристалічної ґратки наповнювача та хімічним прививанням полімеру (4,2...6,3 мас.%). Оптимальний термін диспергування оксидів в середовищі поліметилфенілсилоксану становить 75... 120 год.

Формування якісного покриття та забезпечення надійного захисного ефекту залежить від процесів на межі покриття-підкладка і визначаються складом вихідних композицій та умовами їх затверднення. Результати лабораторних досліджень показали, що оптимальною є в'язкість вихідних композицій 18...24 с за ВЗ-4, і сухий залишок 75...85 мас.% після затверднення. Доведено, що максимальне значення мікротвердості ($287,1 \cdot 10$ н/м), як критерій ступеню затверднення захисних покриттів, досягається за умов його нагрівання до температури 473 К. Введення до складу вогнезахисних рецептур хрому на 22...30 % збільшує значення мікротвердості покриттів. Покривна здатність при товщині нанесення захисних покриттів 600... 800 мкм становить 240... 260 г/м².

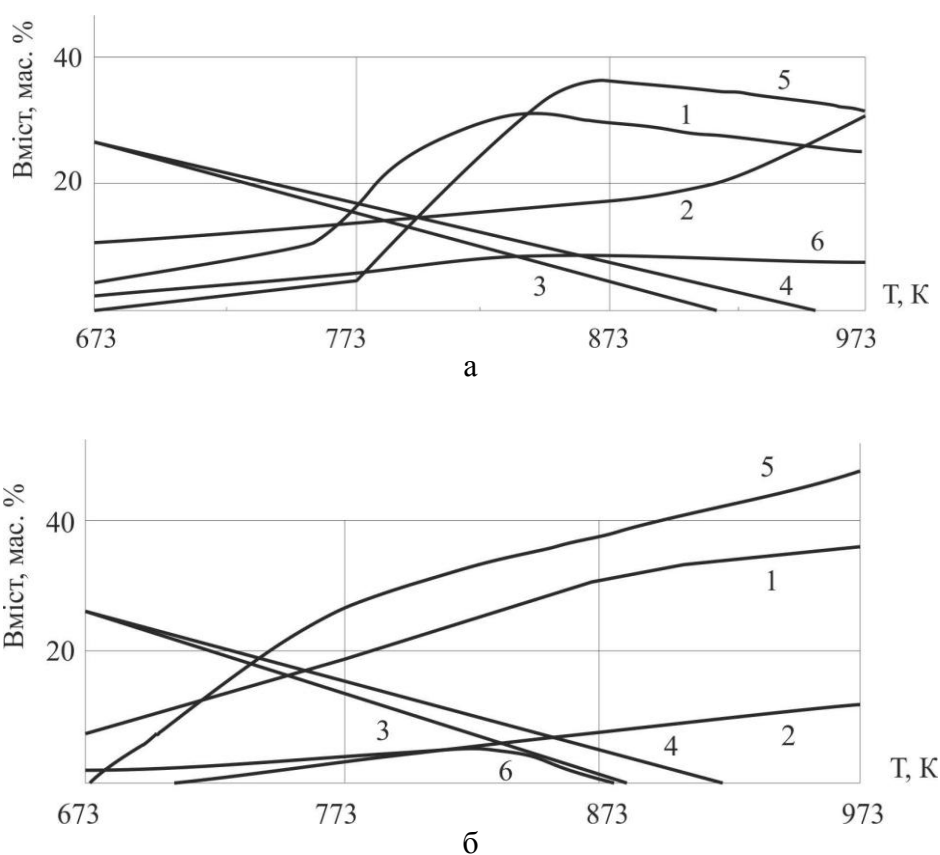


Рисунок 1 — Зміна фазового складу покриття на основі наповнених оксидом алюмінію титану поліметилфенілсилоксану в процесі нагрівання : 1 – муліт; 2 – скловидна фаза; 3 – оксид алюмінію; 4 – оксид титану; 5 – тіаліт; 6 – кристобаліт (а - зі скловидним додатком, б – з додатком Cr_2O_3)

Виходячи з того, що захисна функція покриттів залежить від їх структури та фазового складу, нами вивчено за допомогою методів РФА, ІЧС і ЕМА [6] перебіг фізико-хімічних процесів для вихідних композицій в умовах нагріванні до температури 973 К. Встановлено, що нагрівання композицій більше 973 К супроводжується термоокисною деструкцією поліметилфенілсилоксану із утворенням силіцій кисневого каркасу та β-кристобаліту. Кристалохімічна структура таких покриттів представлена мулітовою та тіалітовою фазами з частинками непрореагованих алюміній і хром оксидами та Р-кристобалітом.

Так, мікроструктура вказаних матеріалів, термооброблених при 973 К, представлена

оплавленими частинками непрореагованого наповнювача, армованого гексагональними кристалами мінералу муліту, що видно з (рис. 2).

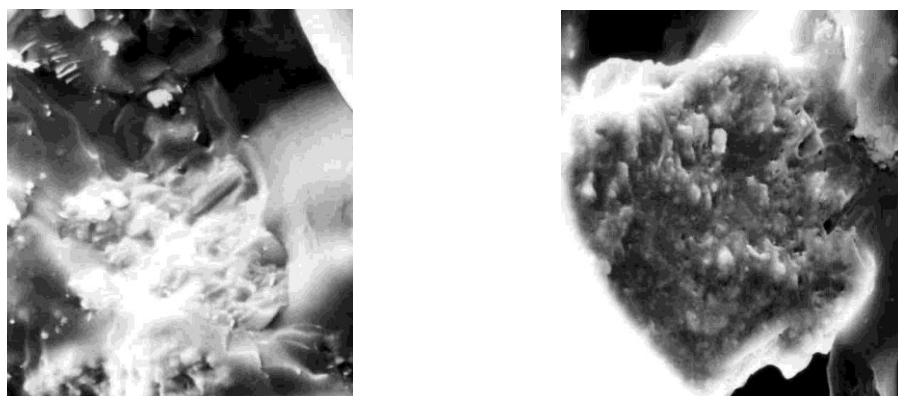


Рисунок 2 — Зміна мікроструктури покриттів на основі композиції КО-08 - Al_2O_3 - TiO_2 з додатком Cr_2O_3 при нагріванні до 973 К

Результатами досліджень встановлено, що фазовий склад захисного покриття під час нагрівання до температури 973 К змінюється від наповненого полімерного до оксидного.

Аналіз зміни структури захисних покриттів в процесі нагрівання показав, що введення хрому не зовсім ущільнює її, особливо у температурному інтервалі термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану.

Додаток хрому впливає на структуру, не сильно ущільнюючи її. Ущільненню сприяє збільшення вмісту муліту в складі захисного покриття.

Нами встановлено, що відкрита пористість досліджуваних вогнезахисних покриттів в умовах нагрівання інтенсивно зростає в температурному інтервалі термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану і досягає максимуму при температурі 973 К (17,8 %). Взаємодія між компонентами покриття під час нагрівання до температури 973 К зменшує показник пористості до 13,8 %. Dodatok хрому до складу вихідних рецептур для захисних покриттів зменшує показник пористості до 11,4 % при нагріванні до температури 973 К, а її значення при температурі більше 973 К становить 9,4 %.

Розроблені вогнезахисні рецептури для утворення вогнезахисних покриттів випробувані на підкладках із сталі Ст-3 та алюмінієвого сплаву АМ₇-6 для їх захисту від впливу високих температур в інтервалі температур 673-973 К. Результати досліджень показали збільшення їх довговічності у 2,4-8,2 рази залежно від температури нагрівання.

Висновок

Проведені дослідження показують, що формування захисного покриття в умовах нагрівання вогнезахисних рецептур відбувається за рахунок взаємодії між компонентами із утворенням мулітової і тіталітової фаз, а також значним зменшенням відкритої пористості. Тому, для прискорення процесів формування захисних покриттів та ефективного зменшення величини відкритої пористості до їх складу необхідно вводити легкоплавкі добавки та інтенсифікатори спікання, які сприяють збільшенню довговічності конструкційних матеріалів в умовах високотемпературного нагрівання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аппен А.А. Температурустойчивые неорганические покрытия.-Л.Л.Химия,1976.-295с.
2. Полифункциональные элементоорганические покрытия.// Под общ. ред. А.А. Пашенко.- К.: Высшая школа,1987.-198с.

3. Гивлюд М.М., Ємченко І.В. Дослідження впливу фазового складу на термо-і жаростійкість наповнених силіційелементоорганічних захисних покриттів.//Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2007. №4(56).-с.115-120.
4. Гивлюд М. М. Вплив оксидних додатків на властивості оксидної кераміки: матеріали української науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів». 27-29 вересня 2006 р. / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко, Н. І. Топилко; укр. Державний хіміко-технологічний університет; Нац. Техніч. Університет «ХПІ». – Дніпропетровськ. 2006. – С 95.
5. Горшков В. С., Тимашов В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М. : Высшая школа, 1981. – 335 с.
6. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу. – М. : Физматгиз, 1961.– 863 с.

