

dr inż. **Dominika Dębska**¹

dr hab. inż. **Maria Fiertak**, prof. PK²

Przyjęty/Accepted/Принята: 30.07.2014;

Zrecenzowany/Reviewed/Рецензирована: 14.02.2015;

Opublikowany/Published/Опубликована: 31.03.2015;

Efektywność działania silikonowych powłok ogniochronnych³

The Effectiveness of Silicone Fire Retardant Coatings

Эффективность огнезащитного действия силиконовых покрытий

ABSTRAKT

Cel: W artykule omówiono rodzaje powłok ochronnych stosowanych do zabezpieczenia budowlanych konstrukcji stalowych oraz przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań, których celem była ocena efektywności i sposobu działania powłok silikonowych stanowiących zabezpieczenia żaroodporne stopów żelaza.

Metody badań: Badaniami objęto określenie wpływu wysokiej temperatury oraz bezpośredniego oddziaływania ognia na zmianę grubości powłok. Oddziaływanie wysokiej temperatury realizowano w piecu firmy Nabetherm zaopatrzonym w elektroniczny układ sterowania przyrostu i spadku temperatury. Obraz zmian wyglądu powierzchni powłok rejestrowano w mikroskopie optycznym Zeiss Stereo Discovery v20. W celu określenia zmian stężeń pierwiastków wchodzących w skład powłok, powstałych w trakcie wygrzewania próbek w piecu oraz przy bezpośrednim działaniu ognia, elementy poddano ocenie w mikroskopie skaningowym z emisją polową firmy FEI Nova NanoSEM 200 zaopatrzonym w sondę rtg. Prezentowane wyniki dotyczą powierzchniowej analizy rozkładu stężeń pierwiastków w badanych powłokach.

Wyniki: Przeprowadzone badania wykazały, że skuteczność ochronna badanych powłok silikonowych jest zróżnicowana. Lakier silikonowy wykazuje większą zdolność ochronną zarówno w warunkach działania otwartego ognia, jak i obciążenia termicznego związanego z wygrzewaniem wysokotemperaturowym. Badane pokrycia silikonowe należą do powłok wolno rozprzestrzeniających ogień, które chronią podłoże stalowe, nie wykazując istotnych zmian grubości warstw ochronnych. W przypadku farby silikonowej obniżenie grubości wynosi od 13% do 20% odpowiednio dla 500 i 820°C. Lakier silikonowy, zastosowany jako pokrycie powierzchni stali, zmienia w tych samych warunkach temperaturowych grubość w granicach 13–51%. W warunkach działania otwartego ognia zmiany grubości są znacznie mniejsze i wynoszą od 9% (farba) do 5% (lakier). Obniżenie średnich grubości powłok związane jest z częściowym topieniem się i sublimacją składników pokrycia, w wyniku czego zahamowany zostaje strumień ciepła docierający do chronionej powierzchni. W składzie badanych materiałów występują istotne różnice przejawiające się w analizie powierzchniowej rozkładu pierwiastków. Różnice te dotyczą głównie zawartości glinu, żelaza i węgla. W farbie zawartość Al wynosi 7%, Fe około 20%, podczas gdy w lakierze – 51% Al i mniej niż 1% Fe. Zawartość węgla jest dwukrotnie większa w farbie (odpowiednio ok. 20% i ok. 10% w lakierze). W wyniku działania ognia główne zmiany dotyczą zawartości węgla w powłokach. Zawartość węgla w farbie maleje 3× (otwarty ogień) do 10× (piec), podczas gdy w przypadku lakieru, niezależnie od rodzaju oddziaływania termicznego, zmniejsza się 2,5-krotnie.

Słowa kluczowe: stal, powłoka malarska, zabezpieczenie ognioochronne, obciążenie termiczne

Typ artykułu: oryginalny artykuł naukowy

¹ Politechnika Krakowska; Kraków; ddebska@pk.edu.pl / Cracow University of Technology, Poland;

² Politechnika Krakowska; Kraków / Cracow University of Technology, Poland;

³ Autorzy wnieśli równy wkład merytoryczny w powstanie artykułu / The authors contributed equally to this article; Artykuł został wyróżniony przez Komitet Redakcyjny / The article was recognised by the Editorial Committee;

ABSTRACT

Aim: The article describes different types of coverings utilized in the protection of steel building constructions and reveals results from research, designed to assess the effectiveness and behaviour of silicone coatings intended to provide heat resistant protection for steel alloys.

Methods: Research was focused on the influence of high temperatures and impact of direct fire on the change in the thickness of protective coating. High temperature tests were performed in a Nabertherm furnace, which was equipped with an electronic temperature control mechanism. Changes to the surface appearance were recorded by an optical microscope, Zeiss Stereo Discovery v20. In order to determine changes in the concentration of coating elements, formed during heating of samples in the furnace and under influence of direct fire, the elements were examined using a scanning electron microscope with a field emission, FEI Company Nova Nanos 200, equipped with an X-ray probe. Results from an analysis of the coating surface revealed a state of decomposition in the concentration of coating elements.

Results: The study revealed a variation in protective effectiveness of tested silicone coatings. Silicone varnish presented a greater protective ability in conditions involving direct fire as well as high temperatures in a furnace. Examined silicone coatings belong to a group, which slow down the spread of fire and protect the steel substrate, and do not reveal significant changes to the thickness of the protective layer. In the case of silicone paint a reduction in of the thickness of coatings ranged between 13% and 20% at temperatures of 500°C and 820°C respectively. Silicon varnish, applied as a surface coating for steel, under the same temperature conditions, showed changes in the thickness of 13% and 51% respectively. Action by direct fire caused lesser changes to the thickness of the coating and ranged from 9% (paint) to 5% (varnish). The average decrease in coating thickness was partially associated with the melting as well as sublimation of coating components, whereby the heat flow reaching the protected surface is slowed down. In the make-up of examined material significant differences were identified during analysis of surface decomposition of component elements. These differences were mainly associated with the content of aluminium, iron and carbon. The elements content in the silicone painting were respectively 7% to Al and about 20% to Fe, while the same elements content in the silicone varnish were 51% to Al and less than 1% to Fe. The carbon content was approximately 20% in silicone paint and about 10% in varnish respectively. As a result of direct fire application, the main changes were associated with the carbon content in both types of coating. The carbon content decreased in silicone paint from 3 times (direct fire) to 10 times in case of the furnace heating action. Whereas with silicone varnish, regardless of the type of temperature level, the content was reduced by only 2.5 times.

Keywords: steel, paint coating, fire retardant protection, high temperatures

Type of article: original scientific article

АННОТАЦИЯ

Цель: В статье рассмотрены типы огнезащитных покрытий, которые используются для защиты стальных строительных конструкций, а также представлены результаты проведенных исследований, целью которых была оценка эффективности и изучение механизма действия силиконовых покрытий, являющихся теплостойкой защитой сплавов железа.

Методы исследований: Исследования включали в себя определение влияния высокой температуры и непосредственного влияния огня на изменение толщины покрытий. Воздействие высокой температуры проводилось в печи производства Nabertherm, оснащённой электронной системой контроля роста и снижения температуры. Визуальное изображение изменений поверхности покрытий регистрировалось оптическим микроскопом Zeiss Stereo Discovery v20. С целью определения изменений концентрации элементов, входящих в состав покрытий, появившихся во время нагрева образцов в печи, а также при непосредственном воздействии огня, компоненты были подвержены оценке в сканирующем микроскопе с автоэлектронной эмиссией производства FEI Nova NanoSEM 200 с рентгеновским зондом. Представленные результаты касаются поверхностного анализа распределения концентрации химических элементов в исследуемых покрытиях.

Результаты: Проведённые исследования показали, что защитная эффективность исследуемых силиконовых покрытий неодинакова. Силиконовый лак проявляет лучшую защиту как в условиях воздействия открытого огня, так и в условиях термической нагрузки, связанной с высокой температурой нагрева. Исследуемые силиконовые покрытия принадлежат к покрытиям, которые медленно распространяют огонь, защищая стальную поверхность и не проявляют существенных изменений толщины защитных слоев. В случае силиконовой краски снижение толщины составляет от 13% до 20% для температур 500°C и 820°C соответственно. Силиконовый лак, используемый в качестве покрытия поверхности стали, изменяет свою толщину в тех же температурных условиях в пределах 13–51%. В условиях воздействия открытого огня изменения толщины значительно меньше и составляют от 9% (краска) до 5% (лак). Снижение средней толщины покрытия связано с частичным плавлением и сублимацией компонентов покрытия, в результате которых задерживается поток тепла, достигающий защищаемой поверхности. В составе исследуемых материалов выступают существенные различия, наблюдаемые при поверхностном анализе распределения элементов. Эти различия касаются прежде всего содержания алюминия,

железа и угля. В краске объём Al составляет 7% и Fe около 20%, в то время как в лаке 51% Al и менее чем 1% Fe. Содержание угля в два раза выше в краске (соответственно около 20% и около 10% в лаке). Вследствие воздействия огня главные изменения касаются содержания угля в покрытиях. Содержание угля в краске снижается в 3 раза (открытый огонь) и в 10 раз (печь), в то время, как в случае лака, независимо от вида термического воздействия, снижается в 2 с половиной раза.

Ключевые слова: сталь, малярное покрытие, термическая нагрузка

Вид статьи: оригинальная научная статья

1. Wprowadzenie

Jednym z 7 podstawowych wymagań w zakresie bezpieczeństwa pożarowego konstrukcji budowlanych jest zapewnienie nośności konstrukcji w określonym czasie lub przez cały okres trwania pożaru. W warunkach pożaru konstrukcje metalowe ulegają niekorzystnym zmianom. Pod wpływem ogrzewania stal uplastycznia się, a elementy konstrukcji deformują się, gdyż maleje ich sztywność. W odróżnieniu od żelbetowych i drewnianych konstrukcje stalowe stosunkowo szybko osiągają wysokie wartości temperatury w całym przekroju. Krytyczna temperatura rzędu 450–550°C osiągnięta jest zazwyczaj po 4–5 minutach pożaru.

Tylko elementy o dużej masywności, a więc małym stosunku powierzchni do przekroju (U/F), przy niewielkich obciążeniach mogą uzyskać odporność ogniową od R15 do R30.

Można więc jednoznacznie stwierdzić, że poza małymi wyjątkami elementy konstrukcji stalowych nie mają nośności ogniowej. W każdym budynku, w którym jest wymagana od elementów konstrukcji choćby najmniejsza nośność ogniowa, użycie konstrukcji stalowej wymaga nałożenia na jej elementy odpowiednich powłok lub użycia innych rozwiązań, np. obudowy czy zastosowania chłodzenia. To dzięki nim stal nabiera cech odporności ogniowej, a w konsekwencji może być wykorzystywana jako samodzielny materiał konstrukcyjny w nowoczesnym budownictwie.

Różne są rodzaje i efektywność działania powłok ochronnych, różny sposób ich zamocowania na chronionym elemencie, ale cel jest ten sam – minimalizacja przyrostu temperatury chronionego elementu. Bardzo ważnym parametrem jest wskaźnik masywności elementu, ale pozostałe stałe jego cechy charakterystyczne jak m.in.: współczynnik przyjmowania ciepła, ciepło właściwe czy przenikanie ciepła przejmują powłoki ochronne [1], [2].

Powłoki ogniochronne, ze względu na mechanizm ich działania, można podzielić na pęczniejące i wolno rozprzestrzeniające płomień.

Powłoki pęczniejące pod wpływem temperatury stają się plastyczne i wydzielają obojętne chemicznie gazy, które spieniają materiał powłoki, czym nadają

mu porowatą strukturę. Po ulegnięciu zaś zwęgleniu zestalają się i tworzą izolację cieplną. Powłoki tego typu znajdują zastosowanie w ochronie konstrukcji stalowych, a także innych materiałów takich jak: drewno, tworzywa sztuczne i tekstylia.

Powłoki wolno rozprzestrzeniające płomień powodują wytwarzanie dymu. Zawierają one substancje chemiczne, które w podwyższonej temperaturze łatwo się rozkładają z wydzieleniem niepalnych gazów hamujących rozprzestrzenianie się ognia. Powłoki takie stosuje się między innymi do pokrywania ścian i sufitów z materiałów łatwopalnych.

2. Rodzaje powłok ochronnych

Farby pęczniejące są najczęściej stosowanymi powłokami ochronnymi. Stanowią one izolację ogniochronną, która może nadawać elementom stalowym odporność ogniową od R15 do R120. Działanie ich polega na przyroście objętości powłoki pod wpływem wzrastającej temperatury. Dzięki niskiej przenikalności cieplnej oraz zmianie objętości, powłoka pozwala na osiągnięcie odporności ogniowej stali [3], [4]. Farby pęczniejące sprzedawane są w formie zestawów, w których znajdują się:

- farba podkładowa (grunt) – przystosowuje podłoże do jak najlepszego połączenia się z farbą zasadniczą,
- farba zasadnicza – właściwa powłoka pęczniejąca o właściwościach ogniochronnych,
- farba nawierzchniowa – dzięki niej chroniony element nabiera walorów estetycznych.

Na warstwę farby podkładowej nakłada się powłokę pęczniejącą, która w swym składzie zawiera: substancję błonotwórczą, środek tworzący warstwę zwęgloną, substancję odwadniającą oraz środek porotwórczy (spieniający powłokę). Jako substancje błonotwórcze (spoiwa) stosuje się chlorokauczuki, kopolimery winylowe, żywice epoksydowe oraz lateksy akrylowe. Jako składnik dostarczający węgiel najczęściej stosowany jest pentaerytryt, $(C(CH_2OH)_4)$ – związek organiczny z grupy alkoholi polihydroksylowych.

Podstawowymi zaletami farb pęczniejących są: łatwość pokrycia elementów, co jest szczególnie istotne dla konstrukcji stalowych kratowych lub stężonych,

gdzie występuje duża liczba elementów, połączonych ze sobą często w skomplikowane struktury; estetyka zabezpieczanych elementów (różnorodna kolorystyka i mnogość faktur), a także szybkość wykonywanych prac ochronnych. Podstawowym ograniczeniem stosowalności tych farb jest możliwość uzyskania odporności ogniowej tylko do R60, choć znane są zabezpieczenia powłokowe o odporności ogniowej R120, a które dla wielu obiektów są niewystarczające.

Specjalistyczne farby ogniochronne to dziś w budownictwie standard. Nie ma jednak wśród nich produktów, które sprawdzałyby się w każdych warunkach.

Akrylowe farby ogniochronne to najtańszy i częściej stosowany wariant zabezpieczeń ogniochronnych. Są proste w aplikacji, można je więc z powodzeniem zastosować, jeśli tylko nie mamy do czynienia z groźnymi pożarami węglowodorowymi [5], [6].

Powłoki grubowarstwowe z farb ogniochronnych to wariant stosowany w wyjątkowo trudnych warunkach. Tego typu systemy oparte są zwykle na farbach na bazie żywic epoksydowych (farby ogniochronne epoksydowe). Najkrócej odporne na ogień powłoki tego typu (R30) osiągają grubość w granicach 2–4 mm, natomiast zabezpieczenia oferujące najdłuższą ochronę (R120) to warstwy o grubości osiągającej nawet 20 mm. W czasie pożaru rozszerzają się one w dużo mniejszym stopniu niż farby ogniochronne akrylowe, zwykle około 5-krotnie.

Powłoki wolno rozprzestrzeniające ogień mogą opóźnić lub tłumić proces spalania poprzez działanie fizyczne lub chemiczne. Działanie fizyczne polega na oziębianiu podłoża w wyniku reakcji endotermicznych albo na blokowaniu substancji palnych przez pigmenty i wypełniacze oraz wytwarzane w procesie spalania niepalne gazy. Działanie chemiczne zachodzące w fazie gazowej polega na zakłócaniu reakcji rodnikowych biorących udział w procesie spalania. Działanie chemiczne w fazie stałej dotyczy z reguły przyspieszenia rozkładu polimeru, co powoduje usuwanie paliwa ze strefy ognia. Drugi mechanizm ochronny to tworzenie odpornej na wysoką temperaturę warstwy węglowej,

utrudniającej dostęp tlenu do chronionego podłoża. Mechanizm ogniochronnego działania powłok zależy od składu farby, w tym głównie od zastosowanego środka opóźniającego palenie.

Natryskowe powłoki ogniochronne stosuje się do zabezpieczania elementów konstrukcji stalowych znajdujących się wewnątrz obiektu. Uzyskuje się odporność ogniową w przedziale od R30 do R240. W przeciwieństwie do farb pęczniących powłoki te są jednowarstwowe, natryskiwane bezpośrednio na konstrukcję po jej uprzednim oczyszczeniu i odtłuszczeniu. W zależności od spoiwa wyróżnia się powłoki natryskowe na bazie: spoiwa cementowego z wypełniaczami w postaci granulowanej wełny skalnej, kruszywa wermikulitowego czy włókien mineralnych (bez azbestu i wermikulitu) oraz spoiwa gipsowego z wypełniaczami w postaci granulowanej wełny mineralnej skalnej i kruszywa perlitowego oraz z dodatkami.

Płytkowe powłoki ogniochronne mają zastosowanie zarówno do izolacji konstrukcji, stref pożarowych czy kanałów wentylacyjnych. Podstawowym elementem systemu ochronnego są płyty wykonane na bazie wełny mineralnej, które z powodów technicznych nie wymagają dodatkowej osłony, ale też nie są specjalnie estetyczne. Aby izolacja ochronna działała prawidłowo, musi mieć właściwą grubość, która zależy od temperatury krytycznej, wskaźnika masywności oraz oczekiwanego poziomu odporności ogniowej [7].

3. Opis i wyniki przeprowadzonych badań

Celem przeprowadzonych badań była ocena efektywności i sposobu działania powłok silikonowych powszechnie stosowanych jako zabezpieczenia ognioodporne stopów żelaza.

Do badań wybrano dwa rodzaje tych powłok.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe cechy zabezpieczeń.

Tabela 1. Podstawowe cechy charakteryzujące przedmiotowe zabezpieczenia – według danych producenta
Table 1. The basic characteristics of the examined coatings – manufacturer data

powłoka coating type	A	B
baza	farba antykorozyjna na bazie żywicy silikonowej, do stosowania wewnątrz i na zewnątrz	lakier na bazie żywicy silikonowej
base	anticorrosive paint on silicone resin allowed for use in- and outdoor	varnish on silicone resin

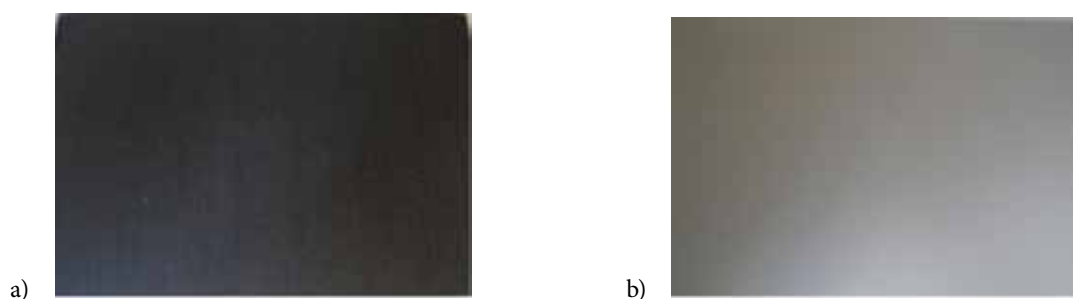
powłoka coating type	A	B
deklarowana żaroodporność	standard – 600°C w suchym powietrzu szczyt (krótkoterminowo) – 750°C (suche powietrze)	
declared heat resistance	standard – 600°C in dry air condition peak (short-term) – 750°C (in dry air condition)	800°C
wydajność	10–12 m ² /l przy grubości powłoki 35–45 µm	11 m ² /l
efficiency	10–12 m ² /litre, average coating thickness 35–45 µm	11 m ² /litre

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Obydwa systemy nanoszono oddzielnie na wcześniej przygotowane płytki o wymiarach 10×15 cm,

wycięte z arkusza blachy stalowej o grubości 0,6 mm (ryc. 1).



Ryc. 1. Wygląd powierzchni próbek przygotowanych do badania odporności termicznej; a) farba silikonowa; b) lakier silikonowy

Fig. 1. The surface appearance of examined specimens prepared for thermal resistance testing; a) silicone paintings; b) silicone varnish

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Tak przygotowane elementy próbne kondycjonowano termicznie w sposób zalecany przez producenta powłoki, a następnie przechowywano w laboratorium do momentu badania.

Badaniami objęto określenie wpływu zdefiniowanej wysokiej temperatury oraz wpływu bezpośredniego oddziaływania ognia na zmianę następujących cech:

- grubość przedmiotowych powłok,
- wygląd powłok w oglądzie makro- i mikroskopowym,
- powierzchniowa analiza rozkładu pierwiastków określana w mikroskopie skaningowym.

Oddziaływanie wysokiej temperatury realizowano w piecu firmy Nabertherm zaopatrzonego w elektroniczny układ sterowania przyrostu i spadku temperatury.

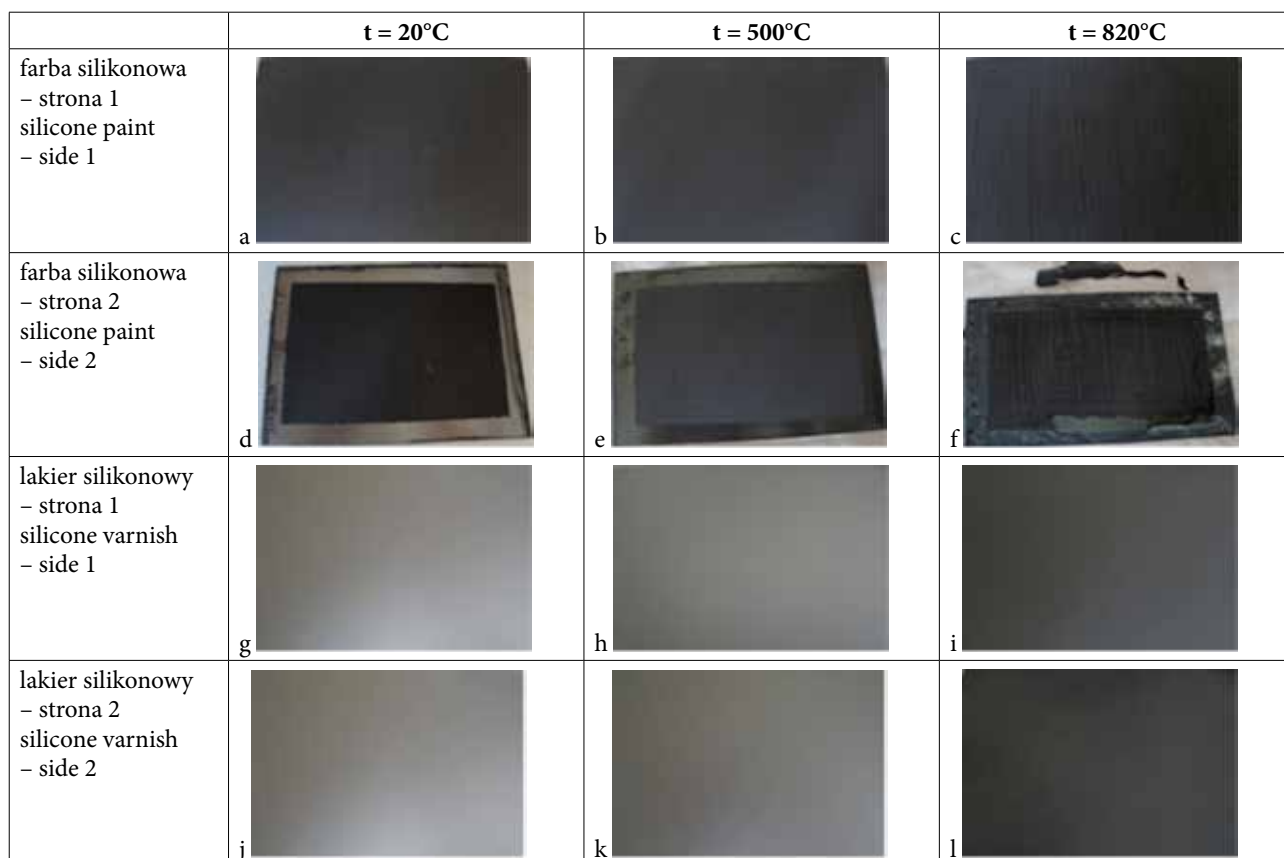
Jako że obydwie systemy, według deklaracji producentów, powinny chronić konstrukcje i elementy stalowe w warunkach standardowych w temperaturze wyższej niż 500°C w pierwszym etapie „wyrzewnania” elementy poddano oddziaływaniu następującego cyklu obciążenia termicznego:

- ogrzewanie próbek z wyjściowej temperatury 20°C do zakładanej temperatury 500°C z szybkością 5°C/min,
 - wygrzewanie elementów w temperaturze 500°C przez 60 minut,
 - powolne studzenie próbek do temperatury 20°C.
- Zgodnie z oczekiwaniami w tym etapie badań nie zaobserwowano większych zmian grubości powłok oraz żadnych zmian wyglądu powierzchni zewnętrznych w obu systemach (ryc. 2).

W kolejnym etapie elementy poddano oddziaływaniu niszczącej dla obu systemów temperatury 820°C w cyklu realizowanym według założeń:

- ogrzewanie próbek z wyjściowej temperatury 20°C do zakładanej temperatury 820°C z szybkością 5°C/min,
- wygrzewanie elementów w temperaturze 820°C przez 60 minut,
- powolne studzenie próbek do temperatury 20°C.

Przy ponownym ogrzewaniu próbek zaobserwowano zmiany grubości powłok oraz zmiany wyglądu powierzchni zewnętrznych w obu systemach (ryc. 2).



Ryc. 2. Wygląd powierzchni zewnętrznych próbek pokrytych odpowiednio farbą i lakierem silikonowym przed i po oddziaływaniu obciążenia termicznego

Fig. 2. Appearance of the external surfaces samples coated respectively with paint and silicone varnish before and after the impact of the thermal load

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

W każdym etapie badań grubość powłoki określano metodą magnetyczną [8] przy użyciu czujnika Minitest 600.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów grubości otrzymane dla powłok przed obciążeniem termicznym oraz po każdym z cykli wygrzewania wysokotemperaturowego.

Tabela 2. Zmiana grubości przedmiotowych powłok wywołana obciążeniem termicznym

Table 2. Change of thickness of the examined coatings caused by thermal stress

	t = 20°C	t = 500°C	t = 820°C
farba silikonowa silicone paint	n = 30 $d_{sr} = 157 \mu\text{m}$ $v = 40 \mu\text{m}$	n = 30 $d_{sr} = 137 \mu\text{m}$ $v = 24 \mu\text{m}$	n = 30 $d_{sr} = 122 \mu\text{m}$ $v = 24 \mu\text{m}$
lakier silikonowy silicone varnish	n = 30 $d_{sr} = 37 \mu\text{m}$ $v = 5 \mu\text{m}$	n = 30 $d_{sr} = 32 \mu\text{m}$ $v = 3 \mu\text{m}$	n = 30 $d_{sr} = 18 \mu\text{m}$ $v = 3 \mu\text{m}$

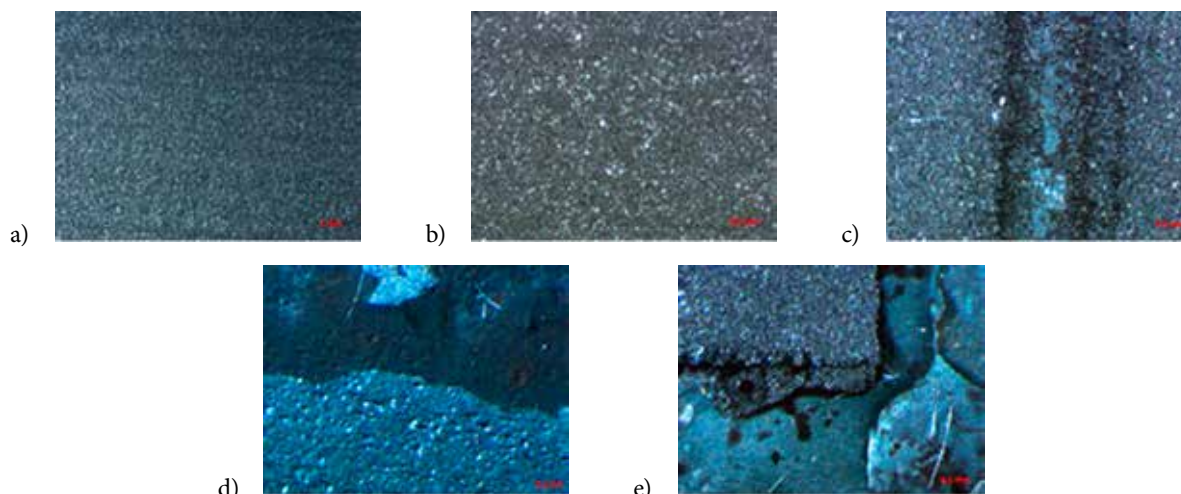
gdzie: n – liczebność próby; d_{sr} – średnia grubość powłoki; v – odchylenie standardowe
where: n – sample size; d_{sr} – average coating thickness; v – standard deviation

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Dokładniejszy obraz zmian wyglądu powierzchni powłok otrzymano w wyniku obserwacji

w mikroskopie optycznym Zeiss Stereo Discovery v20 (ryc. 3–4).

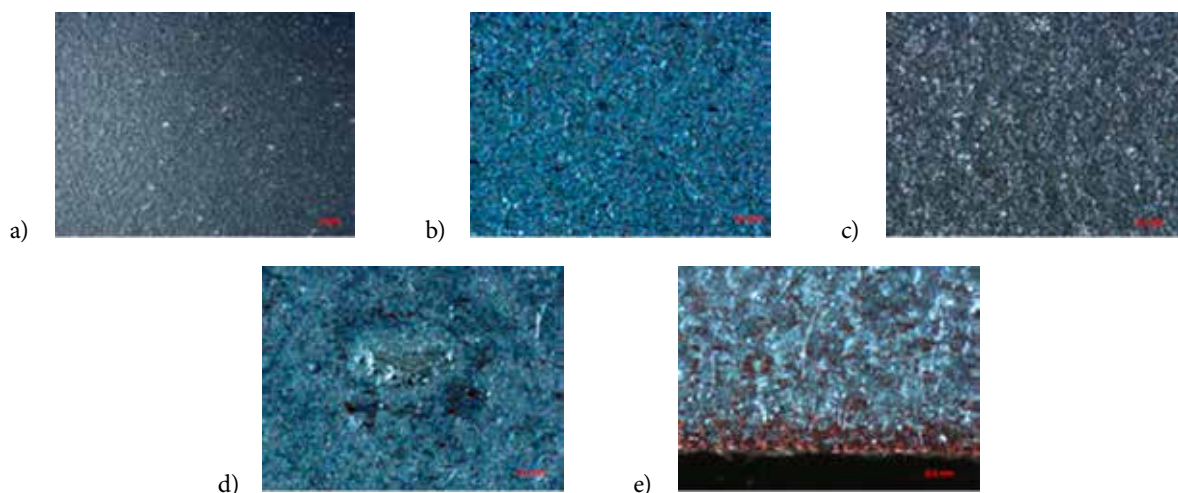


Ryc. 3. Zmiana wyglądu powłoki wykonanej z farby silikonowej wywołana obciążeniem termicznym (pow. 50×); a) powierzchnia próbki przygotowanej do badania; b) powierzchnia próbki po wygrzewaniu w temperaturze 500°C; c-e) powierzchnia próbki po wygrzewaniu w temperaturze 820°C

Fig. 3. Changes of the appearance of the silicone paintings induced by thermal load (mag. 50×); a) the surface of a specimen prepared for testing; b) the surface of the sample after heating at 500°C; c-e) the surface of the sample after heating at 820°C

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.



Ryc. 4. Zmiana wyglądu powłoki wykonanej z lakieru silikonowego wywołana obciążeniem termicznym (pow. 50×); a) powierzchnia próbki przygotowanej do badania; b) powierzchnia próbki po wygrzewaniu w temperaturze 500°C; c-e) powierzchnia próbki po wygrzewaniu w temperaturze 820°C

Fig. 4. Changes of the appearance of the silicone varnish induced by thermal load (mag. 50×); a) the surface of a specimen prepared for testing; b) the surface of the sample after heating at 500°C; c-e) the surface of the sample after heating at 820°C

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Bezpośrednia makroskopowa i mikroskopowa obserwacja powierzchni poddanej oddziaływaniu wysokiej temperatury pokazała, że powłoki wykonane z obu przedmiotowych materiałów zachowały swoje właściwości ochronne przy obciążeniu temperaturą 500°C. W mikroskopie optycznym nie można było zaobserwować żadnych zmian wyglądu powierzchni (ryc. 2b, 2e, 2h, 2k oraz 3b i 4b). Różnice ujawniły się po podniesieniu temperatury do 820°C. Na powierzchni wykonanej z farby silikonowej miejscowo można było zaobserwować ubytki powłoki sięgające

aż do powierzchni stali (ryc. 3c). Na ile jednak farba skutecznie chroni powierzchnię stali przed zmianami wywołanymi wysoką temperaturą pokazują ryciny 2f, 3d i 3e. Stal celowo nie pokryta farbą, w wyniku obciążenia temperaturą 820°C, pokryła się zgorzeliną, której granicę stanowiło pierwotne zabezpieczenie malarskie.

Nieco inaczej prezentowało się zniszczenie powłoki wykonanej z lakieru silikonowego. W obserwacji makroskopowej, poza wyraźną zmianą zabarwienia powłoki z połyskującej srebrno-popielatej na ciemnopopielatą matową, można było zauważyć rdzawe punkty. Ich

koncentracja występowała w obszarze bliskim krawędzi próbki. Obserwacja mikroskopowa pokazała zwiększenie porowatości powłoki oraz obecność rdzawych punktów w opisanych nieciągłościach (ryc. 4c, 4d). Potwierdziła się również obserwacja dotycząca koncentracji Fe_2O_3 w obszarach krawędziowych próbek (ryc. 4e).

Kolejne badanie obejmowało określenie wpływu temperatury i płomienia na właściwości ochronne badanych powłok. Do tego etapu przygotowano nowe

elementy próbne, które otrzymano i kondycjonowano w sposób opisany powyżej. Po (tygodniowym) okresie (dojrzwania), około 3-centymetrowy skrajny fragment próbki umieszczono nad płomieniem palnika gazowego. Podobnie, jak wcześniej, określano zmiany grubości powłoki [8] oraz zmiany wyglądu przedmiotowych powierzchni wywołane bezpośrednim jednostronnym działaniem ognia. Otrzymane wyniki zmian grubości przedmiotowych powłok przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zmiana grubości przedmiotowych powłok wywołana bezpośrednim oddziaływaniem ognia
Table 3. Change of thickness of the examined coatings caused by flame action

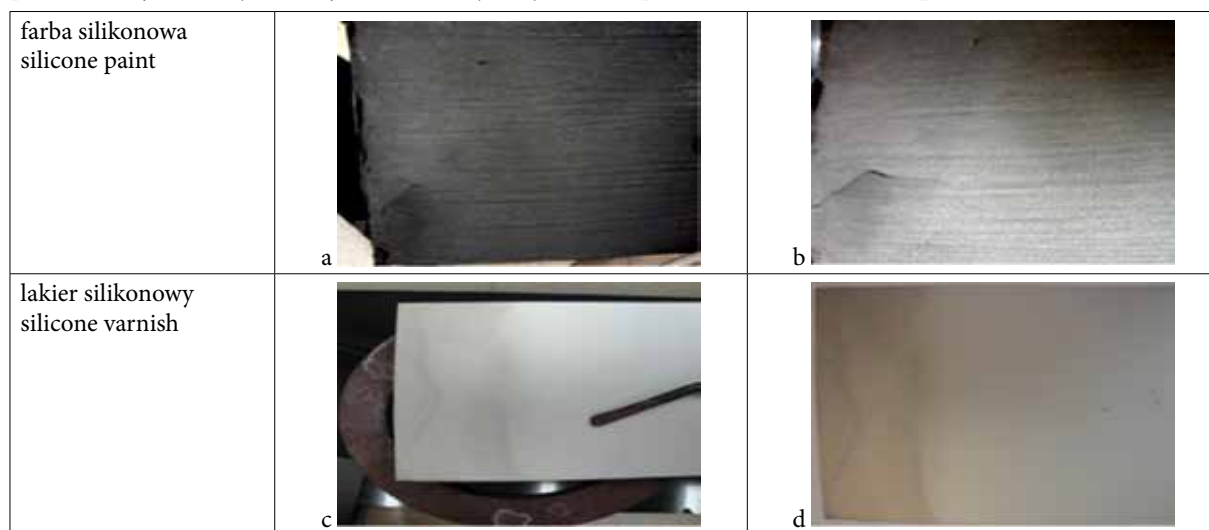
	farba, od strony działania ognia silicone paint, flame action sample side	farba, strona przeciwna silicone paint, opposite to flame action side of sample	lakier, od strony działania ognia silicone varnish, flame action sample side	lakier, strona przeciwna silicone varnish, opposite to flame action side of sample
próbka przygotowania do badań sample before flame action	n = 15 $d_{sr} = 182 \mu m$ $v = 28 \mu m$	n = 15 $d_{sr} = 201 \mu m$ $v = 83 \mu m$	n = 15 $d_{sr} = 44 \mu m$ $v = 4 \mu m$	n = 15 $d_{sr} = 41 \mu m$ $v = 5 \mu m$
po wygrzewaniu w płomieniu palnika sample after flame action	n = 15 $d_{sr} = 164 \mu m$ $v = 39 \mu m$	n = 15 $d_{sr} = 182 \mu m$ $v = 46 \mu m$	n = 15 $d_{sr} = 42 \mu m$ $v = 5 \mu m$	n = 15 $d_{sr} = 38 \mu m$ $v = 5 \mu m$
gdzie: n – liczebność próby; d_{sr} – średnia grubość powłoki; v – odchylenie standardowe where: n – sample size; d_{sr} – average coating thickness; v – standard deviation				

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Obrazy pokazane na ryc. 5 ilustrują zmiany wyglądu powierzchni powłok poddanych jednostronnemu oddziaływaniu płomienia. Należy zauważyć, że po 10-minutowym wygrzewaniu nad płomieniem ogrzewającym palnika laboratoryjnego ($t > 800^\circ C$) na powłoce wykonanej z farby silikonowej (zdjęcie

po lewej) można było zaobserwować pojawienie się podłużnych, a następnie poprzecznych spękań. Spękanom tym towarzyszyło odpajanie farby od podłoża i powstanie zgorzeliny na powierzchni stali. Świadczyło to o całkowitej utracie właściwości ochronnych powłoki w stosunku do podłoża.



Ryc. 5. Zmiany wyglądu przedmiotowych powłok wywołane bezpośrednim oddziaływaniem ognia
Fig. 5. Changes of the appearance of the examined coatings caused by flame action

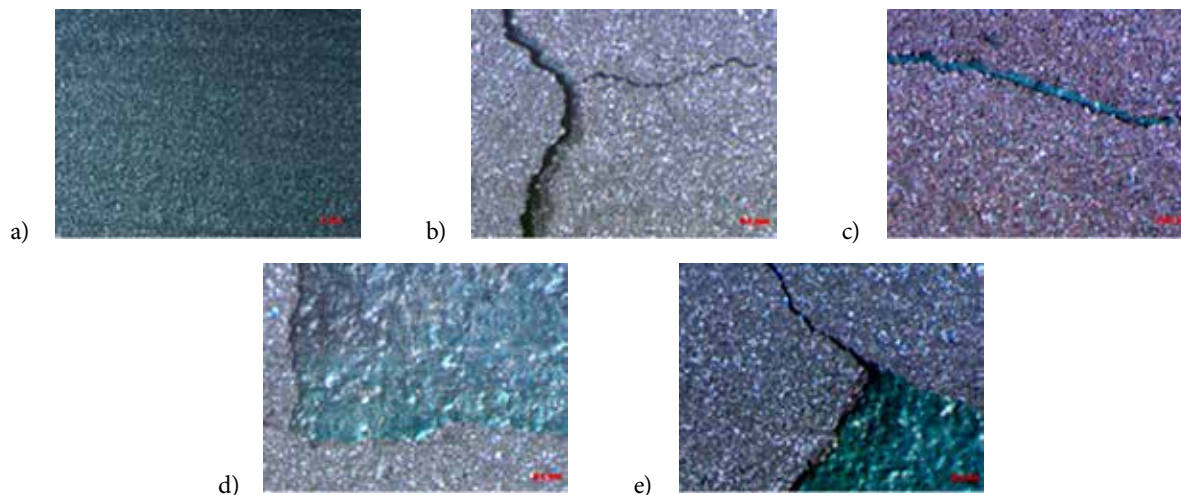
Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Doświadczenie pokazało również, że wpływ bezpośredniego działania ognia na powłokę wykonaną z lakieru silikonowego jest znacznie mniejszy. Powłoka ta nie wykazywała opisanych wcześniej spękań oraz nie odpadała od podłoża. Jedyne zmiany, jakie można było zaobserwować, dotyczyły koloru – powłoka ściemniała

po stronie przeciwnej do bezpośredniego działania ognia, a w obszarze bezpośrednio nad płomieniem pojawił się wyraźny biały nalot.

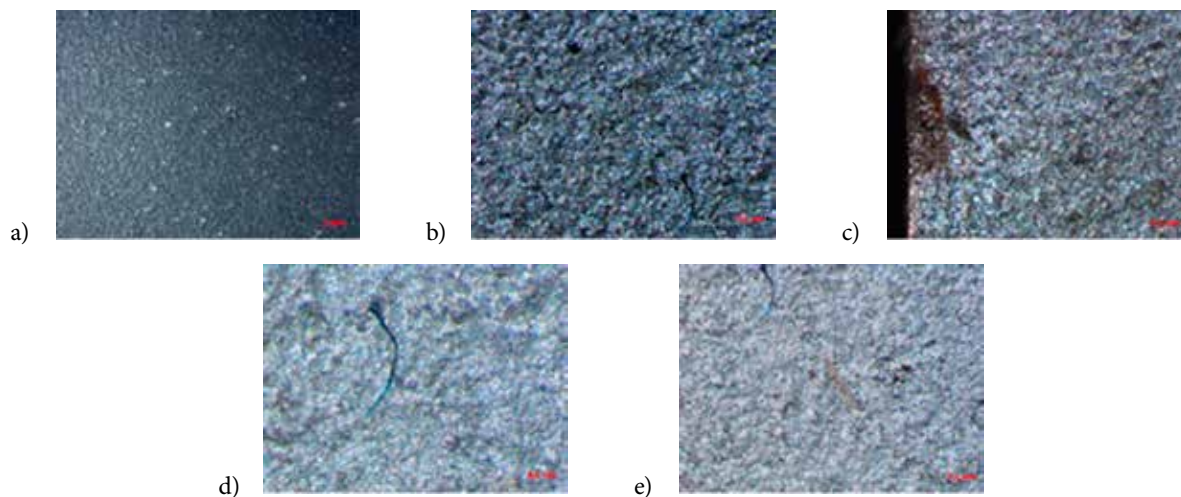
Dokładniejszy obraz zmian wyglądu powierzchni powłok otrzymano w wyniku obserwacji w mikroskopie optycznym Zeiss Stereo Discovery v20 (ryc. 6–7).



Ryc. 6. Zmiana wyglądu powłoki wykonanej z farby silikonowej wywołana obciążeniem termicznym (pow. 50×); a) powierzchnia próbki przygotowanej do badania; b–e) powierzchnia próbki poddana bezpośredniemu działaniu ognia
Fig. 6. Changes of the appearance of the silicone paintings induced by thermal load (mag.50×); a) the surface of a specimen prepared for testing; b–e) the surface of the sample exposed to flame action

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.



Ryc. 7. Zmiana wyglądu powłoki wykonanej z lakieru silikonowego wywołana obciążeniem termicznym (pow.50×); a) powierzchnia próbki przygotowanej do badania; b–e) powierzchnia próbki poddana bezpośredniemu działaniu ognia
Fig. 7. Changes of the appearance of the silicone varnish induced by thermal load (mag.50×); a) the surface of a specimen prepared for testing; b–e) the surface of the sample exposed to flame action

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

Bezpośrednia makroskopowa i mikroskopowa obserwacja powierzchni poddanej bezpośredniemu oddziaływaniu płomienia pokazała, że w strefie oddziaływania ognia pojawiły się podłużne i poprzeczne makro- i mikrospeknięcia powłoki wykonanej z farby silikonowej (ryc. 6b i 6c). Punktowo można również było zaobserwować

niewielką ilość zgorzeliny, która powstała w miejscach odspojenia farby od podłoża stalowego (ryc. 6d, 6e). Praktycznie niewidoczne były obszary bogate w Fe_2O_3 – brak rdzawego zabarwienia powierzchni stali.

Nieco inaczej prezentowało się zniszczenie powłoki wykonanej z lakieru silikonowego. O ile

obserwacja makroskopowa ujawniła zmianę koloru powierzchni (o czym była mowa wcześniej), o tyle pod 50-krotnym powiększeniem uzyskanym w mikroskopie optycznym można było zauważyć zwiększenie porowatości powłoki (ryc. 7b), miejscowe pojawienie się głębokich spękań (ryc. 7d), a także obecność rdzawych przebarwień (ryc. 7c, 7d i 7e). Obszar o pomarańczowym zabarwieniu – koncentracja powstałego Fe_2O_3 – (ryc. 7e) odpowiadał miejscu najintensywniejszego działania płomienia palnika. Opisywanych zmian nie zaobserwowano

w strefie oddalonej od bezpośredniego działania ognia.

W celu określenia zmian stężeń pierwiastków wchodzących w skład powłok, powstałych w trakcie wygrzewania próbek w piecu oraz przy bezpośrednim działaniu ognia, elementy poddano ocenie w mikroskopie skaningowym z emisją polową firmy FEI Nova NanoSEM 200 zaopatrzonym w sondę rtg. Uzyskane wyniki dotyczące powierzchniowej analizy rozkładu stężeń pierwiastków, istotnych dla właściwości ochronnych powłoki, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Analiza powierzchniowa rozkładu stężeń pierwiastków w badanych powłokach

Table 4. Analysis of the distribution of elements concentration (EDS) on the examined coatings surfaces

[% masy] [% of weight]	Si	O	Al	Fe	C	pozostałe others
farba silikonowa – próbka odniesienia silicone paint – reference sample	10,98	35,75	6,81	19,67	20,13	6,66
farba silikonowa – piec silicone paint – furnace action	16,05	37,93	8,86	26,83	2,45	7,88
farba silikonowa – otwarty ogień silicone paint – flame action	13,90	36,12	8,13	25,92	7,28	9,65
lakier silikonowy – próbka odniesienia silicone varnish – reference sample	14,51	21,21	51,47	0,83	9,32	2,66
lakier silikonowy – piec silicone varnish – furnace action	14,05	43,07	32,68	3,66	4,18	2,36
lakier silikonowy – otwarty ogień silicone varnish – flame action	15,24	34,76	41,91	1,22	4,12	2,75

Źródło: Opracowanie własne.

Source: Own elaboration.

4. Podsumowanie

Analizując otrzymane wyniki badań można stwierdzić, że:

- skuteczność ochronna badanych powłok silikonowych jest zróżnicowana. Lakier silikonowy wykazuje większą zdolność ochronną zarówno w warunkach działania otwartego ognia, jak i obciążenia termicznego związanego z wygrzewaniem wysokotemperaturowym,
- w deklarowanej przez producenta dopuszczalnej temperaturze długotrwałego obciążenia termicznego nie zaobserwowano znaczących zmian wyglądu powierzchni obydwu rodzajów powłok silikonowych. Różnicowanie sposobu zniszczenia nastąpiło dopiero po przekroczeniu deklarowanej temperatury ognioodporności. Obserwowane różnice wynikały ze składu chemicznego materiałów,
- badane pokrycia silikonowe należą do powłok wolno rozprzestrzeniających ogień, które chronią

podłoże stalowe, nie wykazując istotnych zmian grubości warstw ochronnych. W przypadku farby silikonowej obniżenie grubości wynosi od 13% do 20% odpowiednio dla 500 i 820°C. Lakier silikonowy, zastosowany jako pokrycie powierzchni stali, zmienia w tych samych warunkach temperaturowych grubość w granicach 13–51%. W warunkach działania otwartego ognia zmiany grubości są znacznie mniejsze i wynoszą od 9% (farba) do 5% (lakier). Obniżenie średnich grubości powłok związane jest z częściowym topnieniem i sublimacją składników pokrycia, w wyniku czego zahamowany zostaje strumień ciepła docierający do chronionej powierzchni,

- w składzie badanych materiałów występują istotne różnice przejawiające się w analizie powierzchniowej rozkładu pierwiastków. Różnice te dotyczą głównie zawartości glinu, żelaza i węgla. W farbie zawartość Al wynosi 7% i Fe około 20%, podczas gdy w lakierze 51% Al i < 1% Fe. Zawartość węgla jest dwukrotnie większa w farbie (odpowiednio

ok. 20% i ok. 10% w lakierze). W wyniku działania ognia główne zmiany dotyczą zawartości węgla w powłokach. Zawartość węgla w farbie maleje 3× (otwarty ogień) do 10× (piec), podczas gdy

w przypadku lakieru, niezależnie od rodzaju działania temperatury, zmniejsza się 2,5-krotnie. Redukcja węgla stanowi również przyczynę zmian grubości powłok.

Literatura

- [1] Biegus A., *Czynne i bierne zabezpieczenia ogniochronne konstrukcji stalowych*, „Izolacje” Issue 3, 2013, pp. 38–49.
- [2] Nowicka-Nowak M., *Powłoki ogniochronne*, Chemical online [dok. elektr.] <http://chemical.pl/artykuly/chemical-review/6771/powloki-ogniochronne.html> [dostęp 9 marca 2006].
- [3] Kopciński R., *Konstrukcje stalowe i zabezpieczenie ogniochronne cz. I*, Muratorpluspl [dok. elektr.] http://www.muratorplus.pl/technika/konstrukcje/konstrukcje-stalowe-i-zabezpieczenie-ogniochronne-cz-i_61625.html?&page=0 [dostęp 30 czerwca 2014].
- [4] Kopciński R., *Konstrukcje stalowe i zabezpieczenie ogniochronne cz. II*, Muratorpluspl [eok. elektr.] http://www.muratorplus.pl/technika/konstrukcje/konstrukcje-stalowe-i-zabezpieczenie-ogniochronne-cz-ii_61677.html [dostęp 30 czerwca 2014].
- [5] Maślanka A., *Akrylowe i epoksydowe farby ogniochronne*, Rynek Farb, 2013 [dok. elektr.] <http://www.rynekfarb.pl/akrylowe-i-epoksydowe-farby-ogniochronne/> [dostęp 20 lipca 2013].
- [6] Maślanka A., *Rodzaje pożarów i farby ogniochronne*, Rynek Farb, 2013 [dok. elektr.] <http://www.rynekfarb.pl/rodzaje-pozarow-farby-ogniochronne/> [dostęp 08 sierpnia 2013].
- [7] Strona internetowa: www.steel-access.com [dostęp 30 czerwca 2014].
- [8] PN-EN ISO 2178:1998 Powłoki niemagnetyczne na podłożu magnetycznym. Pomiar grubości powłok. Metoda magnetyczna.

* * *

dr inż. Dominika Dębska – ukończone studia magisterskie: Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Lądowej; miejsce pracy – Politechnika Krakowska, Instytut Materiałów i Konstrukcji Budowlanych; zainteresowania zawodowe: korozja materiałów budowlanych.

dr hab. inż. Maria Fiertak, prof. PK – ukończone studia magisterskie: Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej; miejsce pracy – Politechnika Krakowska, Instytut Materiałów i Konstrukcji Budowlanych; zainteresowania zawodowe: korozja materiałów budowlanych.