

В.М. Юзевич, д-р фіз.-мат. наук, професор, О.В. Хлевной, Я.Б. Кирилів, канд. техн. наук (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

РОБОТА АДГЕЗІЇ ТА МІЖФАЗОВИЙ НАТЯГ НА МЕЖІ КОНТАКТУ "ВОГНЕЗАХИСНЕ ПОКРИТТЯ – ПІДКЛАДКА"

У статті наведені дослідження міжфазного натягу та роботи адгезії контактуючих тіл на межі контакту вогнезахисне покриття-підкладка. Проаналізовано вплив на зміну даних характеристик нагрівання та наявності пор. Встановлено вплив фізичних параметрів на значення коефіцієнта теплопровідності захисного покриття в умовах пожежі. Дослідження проводились для вогнезахисних покриттів на основі силіційелементорганічних сполук, які використовуються для захисту залізобетонних та бетонних конструкцій.

Ключові слова: коефіцієнт теплопровідності, питома робота адгезії, міжфазовий натяг.

Сучасний стан. Однією з вимог, які ставляться перед будівельними конструкціями є забезпечення належної вогнестійкості – здатності зберігати функційні властивості в умовах пожежі. Вогнестійкість конструкцій характеризується межею вогнестійкості, а саме інтервалом часу від початку вогневого випробування зразків за стандартним температурним режимом до виникнення одного з граничних станів елементів конструкції: втрати несучої спроможності; втрати цілісності, втрати теплоізолюючої здатності. З метою підвищення межі вогнестійкості таких конструкцій широко застосовують вогнезахисті покриття.

Фундаментальні дослідження в галузі створення таких матеріалів проводилися, в основному, в умовах високотемпературного і тривалого синтезу. Тому, першочерговим завданням стає наукове обґрунтування процесів фазоутворення, що відбуваються під час синтезу покриттів поліфункціонального призначення із врахуванням зазначених вище вимог.

Слід відзначити, що на даний час ще не сформовано єдиної наукової теорії одержання якісних керамічних захисних покриттів, хоча досягнуто очевидний прогрес у розумінні фізико-хімічних явищ у твердому тілі та теорії спікання. Проте, цього не достатньо для того, щоби реалізувати переваги керамічних захисних покриттів для досягнення необхідного рівня властивостей, залежно від призначення і галузі їх застосування. Результати зарубіжних (Р.Айлер, Р.Класен, Г.Фрішат), та вітчизняних вчених (О.О.Пашенко, В.А.Свідерський, А.І.Борисенко, Л.В.Ніколаєва і ін.) зводяться до розробки колоїдних розчинів на основі відповідних алкоксидів та одержання склоподібних плівок вузького призначення в одно- (SiO_2), дво- ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$), та трикомпонентних ($\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$) системах.

Використання захисних покриттів на основі органосилікатних композицій, які при нагріванні переходять у керамічний матеріал, дозволяє значно розширити температурний інтервал використання будівельних конструкцій. Розробка складів таких покриттів базується на використанні зв'язки і наповнювача з високою температуростійкістю, а також їх здатності при нагріванні взаємодіяти між собою з утворенням кераміко-матричного композиційного матеріалу, який не окиснюється та стійкий до дії вогню. Тому, важливим завданням на сьогодні є створення високоякісних захисних покриттів з комплексом заданих властивостей для забезпечення надійної експлуатації конструкцій в умовах впливу високих температур та вогню.

Підвищити стійкість матеріалу будівельних конструкцій до дії високих температур і вогню можна формуванням на його поверхні захисного покриття відповідного фазового складу і структури [2-4]. Шляхом коригування співвідношення зв'язки, з одного боку, і температуро- та вогнестійких фаз, з іншого, створені покриття бар'єрного типу, які практично унеможливають доступ кисню до поверхні матеріалу [6,7].

Технічні та техніко-економічні властивості органосилікатних матеріалів зумовлені термодинамічною стабільністю силосанового зв'язку (Si-O). Для захисту будівельних констру-

кцій застосовують поліорганосилоксани, які поєднують термостабільність та хімічну інертність силіційкисневого каркасу з високими фізико-механічними властивостями [6-8].

В агрегативностійких вихідних композиціях для вогнезахисних покриттів проходять процеси фізичної адсорбції, руйнування кристалічної ґратки наповнювача та хімічні прищеплення полімеру (4,2...6,3 мас.%).

Мета роботи полягає в моделюванні структури вогнезахисного покриття з урахуванням впливу пористості покриття на його вогнестійкість.

Методи досліджень і матеріали. Дослідження проводились методами термодинаміки нерівноважних процесів і застосовувались до бетонних зразків, покритих вогнезахисними покриттями.

Результати досліджень.

Формування якісного покриття та забезпечення надійного вогнезахисного ефекту залежить від фізико-хімічних процесів на межі покриття-підкладка і визначається складом вихідних композицій та умовами їх затверднення. Встановлено, що максимальне значення мікротвердості ($287,1 \cdot 10 \text{ Н/м}$), як критерію ступеня затверднення захисних покриттів, досягається при його нагріванні до температури 473 К.

Співвідношення термодинамічної моделі поверхневого шару діелектрика (плівки вогнезахисного покриття), який контактує з підкладкою, представимо у вигляді [1]:

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z. \quad (1)$$

$$\sigma_y + p = 0 \text{ (для } x = h) \text{ (} p = 100 \text{ кПа – атмосферний тиск).} \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \xi\gamma_2, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_1 + \xi\gamma_2)}{\partial k} = 0. \quad (4)$$

$$\sigma_{ij} = E(ve / (1 + v) - b\varphi/3)\delta_{ij}/(1 - 2v) + Ee_{ij}/(1 + v), \quad (5)$$

$$\omega_v = \rho\omega = \varepsilon_0 k^2 \varphi + bEe/(3(1 + v)). \quad (6)$$

$$\varphi = -\Phi_0, \quad \sigma_x = -(\varepsilon_0/2)(\partial\Psi/\partial x)^2 \text{ при } x = 0. \quad (7)$$

де σ_h – поверхневий натяг (Н/м);

γ – поверхнева енергія, яка подана у вигляді суми електричної γ_1 та механічної $\xi\gamma_2$ скла-

дових; $\gamma_1 = \int_0^h w_1 dx$; $\gamma_2 = \int_0^h w_2 dx$; $w_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right)^2$; $w_2 = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4v\sigma_y)}{2E} - \frac{(1-v)\sigma_y^2}{E}$;

h – ефективна товщина поверхневого шару (мм);

σ_{ij} , e_{ij} – компоненти тензорів напружень $\hat{\sigma}$ і деформацій \hat{e} ($i, j = 1, 2, 3$); $\sigma_{11} = \sigma_x$;

$\sigma_{22} = \sigma_y$ (Н/м);

$b, k, \xi z_1 = \gamma_1/\gamma$ – фізичні характеристики матеріалу;

δ_{ij} – символи Кронекера;

e – перший інваріант тензора деформацій;

ρ – густина матеріалу (кг/м^3);

ω_v, ω – просторова (Кл/м^3) і масова (Кл/кг) густини зв'язаного електричного заряду відповідно;

$\varphi = \Phi - \Phi_0$ – відхилення модифікованого потенціалу Φ зв'язаних електричних зарядів від його рівноважного значення Φ_0 в об'ємі тіла далеко від поверхні (В);

Ψ – скалярний потенціал напруженості поля зв'язаних електричних зарядів;

E, v – модуль Юнга (МПа) та коефіцієнт Пуассона.

Співвідношення (1–4) складають систему чотирьох рівнянь для визначення фізичних ξ , b, k і геометричної h характеристик поверхневого шару на границях пор.

Використовуючи рівняння рівноваги $\nabla \hat{\sigma} - \rho\omega \nabla\Psi = 0$ [1], рівняння стану (5), (6) і гра-

ничні умови (7), напруження в поверхневому шарі на границях між порою і твердим тілом знаходимо, розкладаючи їх і деформації в ряди за безрозмірним малим параметром $b_m = b\Phi_0$.

Для границі розділу між покриттям і основним матеріалом використовуємо для позначення параметрів індекси $\langle + \rangle$, $\langle - \rangle$. Покриття і основний матеріал моделюємо півпросторами. Індекси $\langle + \rangle$, $\langle - \rangle$ крім параметрів стану належать і характеристикам матеріалу фізичних поверхонь півпросторів (+) і (-) відповідно. Якщо тіла контактують з повітрям (вакуумом, відповідні індекси (v), варіант (a)) то на границі використовуємо параметри і характеристики в рівняннях стану з такими наборами індексів: "(+) – (v)", "(-) – (v)".

Припустимо, що в деякий момент часу півпростори (+) і (-) привели в контакт. При цьому на границі встановиться рівноважний стан (б), якому відповідає певне значення міжфазового натягу $\sigma_M = \sigma_1$ ($\sigma_1 < \sigma_{10-}, \sigma_1 < \sigma_{20-}$) [1]. Нехтуємо змінами параметрів стану в об'ємних середовищах, а також припускаємо, що характеристики поверхонь S_Γ^S в умовах переходу між станами (a) і (б) постійні. Обґрунтування останнього припущення відомі [1].

Нехай $n_{\pm} = 0,8$ – об'ємна густина (концентрація) пор в матеріалі бетону і покриття

Позначимо $\gamma_{i\pm}^a, \gamma_{i\pm}^b$ характеристики матеріалу фізичних поверхонь у станах (a) і (б) відповідно. Тут $i = 1, 2, \dots, i_{\Pi}$; i_{Π} – число характеристик. Розглядаючи невеликі зміни параметрів в околі станів (a), (б), з допомогою співвідношень [1] оцінимо числові значення $\gamma_{i\pm}^a, \gamma_{i\pm}^b$. Припускаючи, що в умовах переходу між станами (a) і (б) характеристики $\gamma_{i\pm}^a, \gamma_{i\pm}^b$ змінюються за лінійним законом [1], замінимо їх у співвідношеннях усередненими значеннями

$$\gamma_{i\pm} = (\gamma_{i\pm}^a + \gamma_{i\pm}^b) / 2. \quad (8)$$

Використовуючи відомі дані для бетону (+) і покриття (-) [5], з допомогою обчислювального експерименту, оцінимо ряд фізичних постійних матеріалу поверхні розділу, а також значення деяких параметрів. При цьому розглянемо невеликі відхилення від станів (a) і (б):

$$1) \quad (\text{при } T = 1023 \text{ К і } n_{\pm} = 0) \quad \sigma_{10+} = 0,76 \text{ Н/м}; \quad \varepsilon_{1-} = 0,034; \quad \sigma_{10-} = 0,22 \text{ Н/м};$$

$$\sigma_M = 0,332 \text{ Н/м}; \quad \varphi_{q+} = 6,566 \text{ В}; \quad \varphi_{q-} = 5,155 \text{ В}; \quad q_+ = 0,439 \text{ Кл/м}^2;$$

$$K_+ \cdot \gamma_{e+} = 6,23 \text{ В}; \quad K_- \cdot \gamma_{e-} = 6,21 \text{ В}; \quad q_- = 0,294 \text{ В}; \quad \varepsilon_{1+} = 0,0405; \quad (9)$$

$$2) \quad (\text{при } T = 1023 \text{ К і } n_{\pm} = 0,8) \quad \gamma_{n-} \cdot n_- = 0,0185 \text{ В};$$

$$\gamma_{n+} \cdot n_+ = 0,013 \text{ В}; \quad K_+ \cdot \beta_{1+} \cdot n_+ \approx K_- \cdot \beta_{1-} \cdot n_- = 0,15 \text{ Н/м}. \quad (10)$$

$$\gamma_{q+} = 14,38 \text{ В} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}; \quad \gamma_{q-} = 16,82 \text{ В} \cdot \text{м}^2 / \text{Кл}; \quad K_+ = -32,27 \text{ Н/м}; \quad K_- = -27,58 \text{ Н/м}; \quad (11)$$

В результатів розрахунків знаходимо міжфазовий натяг

$$\sigma_M = 0,182 \text{ Н/м} \quad (\text{при } T = 300 \text{ К}). \quad (12)$$

У літературі є відомим емпірично встановлене для незмішуваних рідин правило Антонова [1]

$$\sigma_M = |\sigma_{10+} - \sigma_{10-}|, \quad (13)$$

У приведену конкретному випадку відхилення від правила Антонова (7) можна оцінити з допомогою виразу

$$P_B = 1 - \sigma_M / |\sigma_{10+} - \sigma_{10-}|. \quad (14)$$

На основі даних (3)–(6) отримаємо

$$P_B = 38,5 \%; \quad P_B^* = 66,3 \%. \quad (15)$$

де P_B – відношення для контактуючих матеріалів (бетон – покриття) без урахування точкових дефектів (пор).

P_B^* – для контактуючих матеріалів (бетон – покриття) з урахуванням точкових дефектів (пор).

Використовуючи отримані значення σ_M, σ_M^* , визначимо питому роботу адгезії контактуючих тіл за відомою формулою [1]

$$w_a = \sigma_{10+} + \sigma_{10-} - \sigma_M; \quad w_a^* = \sigma_{10+} + \sigma_{10-} - \sigma_M^*, \quad (16)$$

$$w_a = 2,648 \text{ Дж/м}^2; \quad w_a^* = 1, \text{ Дж/м}^2; \quad \delta_w^* = (w_a - w_a^*) / w_a = 0,057.$$

$$w_a = 0,648 \text{ Дж/м}^2; \quad w_a^* = 0,798, \text{ Дж/м}^2; \quad \delta_w^* = (w_a - w_a^*) / w_a = 0,231. \quad (17)$$

де w_a відповідає бездефектним і w_a^* контактуючим тілам з порами.

У цьому випадку наявність пор змінює адгезію (зчеплення) на 23,1 %.

Аналогічно праці [1], можна записати критерій міцності для контактуючих тіл з порами

$$\Delta\sigma_M = K_M \cdot n_1^M \leq \Delta\sigma_M^* \quad (\Delta\sigma_M^* = \sigma_M - \sigma_M^*). \quad (18)$$

Висновок. В даній роботі наведено моделювання контакту плівки вогнезахисного покриття і підкладки, яке дає змогу визначити міжфазовий натяг і питому роботу адгезії між контактуючими поверхнями при різних температурах навколишнього середовища. Таким чином, отримано можливість оцінювати експлуатаційні якості силіцій органічних вогнезахисних покриттів залежно від складу вихідних композицій та умов їх затверднення. В результаті за отриманими залежностями було розраховано значення питомої роботи адгезії при різних фізичних характеристиках бетону та вогнезахисного покриття. На основі проведених розрахунків було встановлено, що наявність пор послаблює адгезію між вогнезахисним силіційорганічним покриттям та будівельною конструкцією на 23,1%.

Список літератури:

1. Сопрунок П.М., Юзевич В.М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во “СПО-ЛОМ”. – 2005. – 292 с.
2. Свидерский В.А., Ткач Н.А. Высокотемпературные кремнийорганические полифункциональные покрытия // Температуроустойчивые функциональные покрытия. Тула, 2001.-с. 60-64.
3. Гивлюд М.М., Свидерський В.А., Федунь Б.В. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів Матер. III міжн. конф.- Львів, 1996,-с. 182-184.
4. Гивлюд М.М., Ємченко І.В. Дослідження впливу фазового складу на тепло-і жаростійкість наповнених силіційелементоорганічних захисних покриттів // НТУУ “КПІ”, 2007, № 4 (56),-с. 115-120.
5. Price C.W., Hirth J.P. Surface energy and surface stress tensor in an atomistic model // Surface science. – 1976. – Vol. 57, No. 2. – P. 509–522.
6. Харитонов Н.П., Шайтенкова И.Н. Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы.
7. Гивлюд Н.Н., Свидерский В.А. Способ улучшения качества композиционных защитных покрытий // Новые технологии в химической промышленности. Минск, 2002.-с. 99-101.
8. 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.
9. Ємченко І.В. Особливості покращення властивостей керамічних виробів шляхом інтенсифікації процесів їх спікання: Монографія. – Львів: видавництво Львівської комерційної академії, 2006. – 244 с.
10. ДБН В. 1.1.7 – 2002 «Пожежна безпека об’єктів будівництва».

В.Н. Юзевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, А.В. Хлевной, Я.Б. Кырылив, канд. техн. наук (Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

**РАБОТА АДГЕЗИИ И МЕЖДУФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НА ГРАНИЦЕ КОНТАКТА
"ОГНЕЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ – ПОДКЛАДКА"**

В статье представлены исследования междуфазного натяжения и работы адгезии контактирующих тел на границе контакта огнезащитное покрытие – подкладка. Установлено влияние физических параметров на значение коэффициента теплопроводности защитного покрытия в условиях пожара. Исследования проводились для огнезащитных покрытий на основе силицийэлементорганических соединений, используемых для защиты железобетонных и бетонных конструкций.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, удельная работа адгезии, междуфазовое натяжение.

V.M. Yuzevych, Doctor of Science (Engineering), Professor, O.V. Khlevnoy, Ya.B. Kyryliv, Candidate of Science (Engineering) (Lviv State University of Vital Activity Safety)

ADHESIUM WORK AND INTERPHASE TENSION BETWEEN THE FIRE-PROTECTIVE COATING AND SUBSTRATE

The modeling of fireproof coating structure, taking into account the size of spot-holes and energy of adhesion connections, is conducted. Influence of physical parameters on the value of heat conductivity coefficient of sheeting in the conditions of fire is set. Fire-protective coatings which are used for protection of betony constructions were explored .

Key words: heat conductivity coefficient, adhesion connections work, interphase tension.