

*С. Я. Вовк, Н. О. Ференц, Д. В. Харишин  
Львівський державний університет безпеки життєдіяльності*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛІСИЛОКСАНОВОГО ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ВОГНЕСТІЙКІСТЬ КОНСТРУКЦІЙ З АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Поліфункціональні захисні покриття на основі наповнених полісилоксанових композицій є достатньо технологічними і можуть застосовуватися для підвищення вогнестійкості металевих конструкційних матеріалів завдяки високим термомеханічним властивостям, які визначаються стабільним структурним і фазовим складом.

У роботі досліджено вплив захисних покриттів на основі наповнених оксидними компонентами полісилоксанів на вогнестійкість алюмінієвих сплавів.

Вибір початкових складів для вогнезахисних покриттів здійснювався з метою отримання при нагріванні понад 473 К спученого теплоізоляційного жаростійкого шару на поверхні алюмінієвого сплаву.

Метами фізико-хімічного аналізу встановлено, що при нагріванні понад 473 К в результаті термоокисної деградації полісилоксану з виділенням газоподібних продуктів відбувається спучування покриття з утворенням на поверхні алюмінієвого сплаву вогнезахисного пористого теплоізоляційного шару. Коефіцієнт спучування покриття дорівнює 9,8...12,4. Достовірність використання фізико-хімічних критеріїв при виборі компонентного складу покриття і ефективність вогнезахисної функції оцінено за результатами випробування на алюмінієвому сплаві АМг6 і за моделлю його теплопровідності.

Запропоновано модель теплопровідності захисного покриття, яке складається з шару, що обмежує передачу тепла крізь двошарову конструкцію. При впливі на алюмінієву пластину теплового потоку відбувається її прогрівання на глибину покриття, що призводить до його спучування і утворення термоізоляційного бар'єру. Динаміку розподілу температури під час пожежі на захисному покритті алюмінієвого сплаву спрогнозовано шляхом моделювання процесу теплопередачі в однорідному твердому тілі за математичною моделлю.

Проведеними теоретичними і практичними дослідженнями встановлено залежність параметрів прогрівання захищеного алюмінієвого сплаву до критичної температури від товщини покриття. Найявніть на поверхні алюмінієвого сплаву покриття на основі наповненого полісилоксану сповільнює процес передачі тепла до його поверхні, що в 3...4 рази підвищує вогнестійкість конструкції.

**Ключові слова:** вогнестійкість, захисне покриття, межа вогнестійкості, алюмінієвий сплав.

### Постановка проблеми

У реальних умовах експлуатації конструкційні матеріали зазнають комплексного впливу агресивних зовнішніх факторів, які значно посилюються при впливі високих температур і вогню. Основним чинником, який впливає на механічні конструкції в умовах високих температур і пожежі, є втрата міцності і як результат – руйнування. Підвищення вогнестійкості металевих конструкційних матеріалів можливе шляхом поверхневої модифікації їх поверхні захисними матеріалами різної хімічної природи.

Наукові дослідження, спрямовані на вдосконалення існуючих та розробку нових високоефективних покриттів для підвищення вогнестійкості конструкцій із алюмінієвих сплавів, визначення ефективного способу нанесення захисного покриття, його товщини, складу вихідної композиції залишаються актуальними.

### Аналіз останніх досягнень і публікацій

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що поліфункціональні захисні покриття на

основі наповнених полісилоксанових композицій є достатньо технологічними і завдяки високим термомеханічним властивостям, які визначаються стабільним структурним та фазовим складом, можуть застосовуватися для підвищення вогнестійкості металевих конструкційних матеріалів [1, 2]. Через гетерофазову будову цих покриттів і вплив високих температур в умовах пожежі великого значення набувають процеси формування захисного теплоізоляційного шару на межі контакту «покриття-метал» [3, 4].

**Мета роботи** Дослідження впливу захисних покриттів на основі наповнених оксидними компонентами полісилоксанів на вогнестійкості конструкцій із алюмінієвих сплавів.

### Методики досліджень

- методи фізико-хімічного аналізу;
- розрахункові методи згідно з ДСТУ-Н Б EN 1999-1-2:2010 Єврокод 9 «Проектування алюмінієвих конструкцій. Частина 1-2. Розрахунок конструкцій на вогнестійкість».

### Постановка задачі та її розв'язання

Вибір початкових складів для вогнезахисних покриттів здійснювався з метою отримання при нагріванні понад 473 К спученого теплоізоляційного жаростійкого шару на поверхні алюмінієвого сплаву. Покриття має такий склад, мас. %: полісилоксан (КО – 08) – 30...40;  $Al_2O_3$  – 30...50;  $TiO_2$  – 15...20; мінеральна вата – 1...3. Нанесення покриття на поверхню алюмінієвих сплавів здійснювалось методом пульверизації, товщина шару – 0,3...1 мм. Затверднення покриттів відбувалось при кімнатній температурі (293 К) протягом 24 години.

Методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що при нагріванні до температури понад 473 К в результаті термоокисної деструкції полісилоксану, яка супроводжується виділенням газоподібних продуктів, відбувається спучування покриття з утворенням на поверхні алюмінієвого сплаву вогнезахисного пористого теплоізоляційного шару. Коефіцієнт спучування покриття дорівнює 9,8...12,4.

Достовірність використання фізико-хімічних критеріїв при виборі компонентного складу покриття і ефективність вогнезахисної функції оцінено за результатами випробування на алюмінієвому сплаві АМг6 і за моделлю його теплопровідності.

Запропоновано модель теплопровідності шару захисного покриття, що обмежує передачу тепла до алюмінієвої конструкції. При впливі на алюмінієву пластину теплового потоку відбувається її прогрівання на глибину покриття, що призводить до його спучування і утворення термоізоляційного бар'єру.

Динаміку розподілу температури в захисному покритті алюмінієвого сплаву під час пожежі можливо спрогнозувати шляхом моделювання процесу теплопередачі в однорідному твердому тілі за такою математичною моделлю:

$$\left. \begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} &= Q_p \frac{\partial n}{\partial t} + \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + j \frac{\partial T}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial \eta}{\partial t} &= K_\theta * \varphi(\eta) * e^{\frac{k}{RT}} \\ T(x_1, 0) &= T_n; q(x_1, 0) = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{t=0} &= 0; -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{t=0} = \alpha (T_n - T) \end{aligned} \right\} (1)$$

де  $\rho$  – густина алюмінієвого сплаву,  $кг/м^3$ ;  $C$  – теплоємність алюмінієвого сплаву,  $Дж/кг \cdot К$ ;  $T_n$  – температура сплаву,  $К$ ;  $t$  – час від початку пожежі,  $с$ ;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності сплаву,  $Вт/м \cdot К$ ;  $h_n$  – товщина покриття,  $л$  – довжина взірця,  $X$  – просторова координата,  $м$ ;  $j$  – коефіцієнт форми досліджуваного об'єкта;  $K_\theta$  – передекспотенціальний множник реакції окиснення,  $л/с$ ;  $\eta$  – частка теплоти реакції окиснення, яка залежить від швидкості деструкції покриття,  $Дж/кг$ ;  $Q$  – тепловий ефект реакції окиснення,  $Дж/кг$ ;  $E$  – енергія активації,  $Дж/моль$ ;  $R$  – універсальна газова стала ( $R=8,314$   $Дж/моль \cdot К$ );  $T$  – початкова температура матеріалу,  $К$ ;  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну між поверхнею матеріалу і довкіллям,  $Вт/м^2 \cdot К$ ;  $T_0$  – температура довкілля,  $К$ ;  $\xi$  – відносний ефективний термоопір покриття.

снення,  $Дж/кг$ ;  $E$  – енергія активації,  $Дж/моль$ ;  $R$  – універсальна газова стала ( $R=8,314$   $Дж/моль \cdot К$ );  $T$  – початкова температура матеріалу,  $К$ ;  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну між поверхнею матеріалу і довкіллям,  $Вт/м^2 \cdot К$ ;  $T_0$  – температура довкілля,  $К$ ;  $\xi$  – відносний ефективний термоопір покриття.

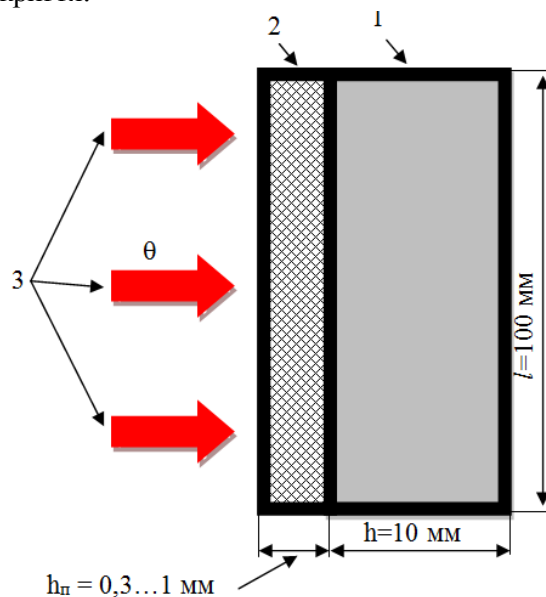


Рисунок 1 – Схема пластины з вогнезахисним покриттям: 1 – пластина із алюмінієвого сплаву, 2 – вогнезахисне покриття, 3 – температурний потік

У безрозмірному вигляді для пластины з покриттям, яка знаходиться під впливом теплового потоку пожежі, диференціальне рівняння має вигляд [2]:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} = \delta e^{-\theta}, \quad (2)$$

$$\delta = \frac{Q \rho k_0 r^2 E}{\lambda R T_r^2} e^{\frac{E}{R T_r}}, \quad (3)$$

$$\theta = \frac{E}{R T_r^2} (T_r - T). \quad (4)$$

Загальний інтеграл рівнянь

$$e^\theta = \frac{a}{ch^2 \left( b - \xi \sqrt{\frac{a\delta}{2}} \right)}. \quad (5)$$

При заданих температурах на поверхні пластины, а також несиметричності задачі граничних умов будуть  $\xi = 0$ ;  $\theta = 0$ ; при  $\xi = 2$ ;

$$\frac{d\theta}{d\xi} = -Bi(\theta - \theta_0). \quad (6)$$

Підставляючи вираз (6) у (5) отримаємо залежність, яка пов'язує параметри  $\delta$  і  $\theta_0$  з константами інтегрування  $a$  і  $b$ :

$$b = \text{arch} \sqrt{a},$$

$$\begin{aligned} \sqrt{a\delta} \cdot \text{th}(\text{arch}\sqrt{a} - \sqrt{2a\delta}) = \\ = Bi(2 \ln \text{ch}\sqrt{a} - \sqrt{2a\delta}) - \ln a - \theta_0 \end{aligned} \quad (7)$$

Оскільки з одного боку пластини підтримується постійна температура ( $Bi \rightarrow \infty$ ), а значення  $a\delta > 2$ , то рівняння (7) запишемо у вигляді:

$$\delta_{кр} = \frac{1}{2a} \left( \frac{Bi}{1+2Bi} \right)^2 \left( \theta_0 + 2 \ln \left[ 2 \left( a + \sqrt{a(a-1)} \right) \right] \right)^2, \quad (8)$$

де  $a = 1 + 2,2e^{-0,65\theta_0}$

При цьому, товщина шару покриття, в якому під впливом теплового потоку відбувається втрата маси внаслідок часткового вигорання, буде такою:

$$\delta = \delta_{кр} \cdot (1 + \beta) \cdot f(\chi), \quad (9)$$

де  $\delta_{кр}$  – критична товщина шару покриття за умов несиметричного теплообміну і піролізу з виділенням газоподібних продуктів (при  $\beta > 0$ ,  $\chi = 0$ ), мм;  $\beta$  – параметр, який характеризує горіння матеріалу;  $\chi$  – параметр, який характеризує вигорання покриття;  $f(\chi)$  – функція, що враховує втрату матеріалу у процесі горіння.

Параметри  $\beta$  і  $\chi$  розраховуємо за наступними рівняннями: 3

$$\beta = \frac{RT_c}{E}, \quad (10)$$

$$\chi = \frac{cRT_c^2}{QE}, \quad (11)$$

З огляду на те, що процес нагрівання покриття відбувається при відносно високих температурах, критерій  $Bi$ , який враховує залежність теплопередачі від коефіцієнта теплопровідності матеріалу, розраховуємо з урахуванням втрати тепла за допомогою коефіцієнта тепловіддачі  $\alpha$ :

$$Bi = \frac{\alpha \cdot h}{2\lambda}, \quad (12)$$

де  $h$  – товщина взірця, м;  $\lambda$ ,  $\lambda_e$  – теплопровідність матеріалу і повітря, Вт/м·К;  $\sigma$  – стала Стефана-Больцмана, Вт/м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>;  $g$ ,  $\nu$ ,  $a_e$  – пришвидшення вільного падіння, кінематична в'язкість і температуропровідність повітря.

З урахуванням зазначеного для розрахунку  $\delta$  досліджуємо таке рівняння:

$$1 - \frac{\delta_{кр}(1 + \beta)}{\delta} = f(\chi, \theta), \quad (14)$$

де  $f(\chi; \theta) = f_1(\chi) \cdot f_2(\theta)$  – функція, яка характеризує вплив щільності теплового потоку вигорання покриття, має вигляд:

$$f_1(\chi) = \chi^{0,6}, f_2(\theta) = 1 + 0,3\theta, \quad (15)$$

де  $\theta$  – параметр, який характеризує температурний вплив на матеріал.

З урахуванням вищевказаного, товщина шару покриття матиме вигляд:

$$\delta = \frac{\delta_{кр} \cdot (1 + \beta)}{1 - (1 + 0,3 \cdot \theta) \chi^{0,6}}. \quad (16)$$

Час індукції розкладання покриття можна представити як залежність:

$$\tau_i = \tau_a \cdot f_1(\Delta, \chi) \cdot f_2(Bi, \Delta), \quad (17)$$

де  $\tau_a = 1 + 2 \cdot \beta$  – період індукції при адіабатичних умовах;

$$f_1(\Delta, \chi) = \left[ 1 + 0,62 \frac{1 - 4\Delta^{-2} \sqrt{\chi}}{(\Delta - 0,95)^{0,9}} \right] - \text{функція, яка}$$

характеризує температурну межу займання матеріалу;  $\Delta = \delta/\delta_{кр}$  – відносне значення межі займання;

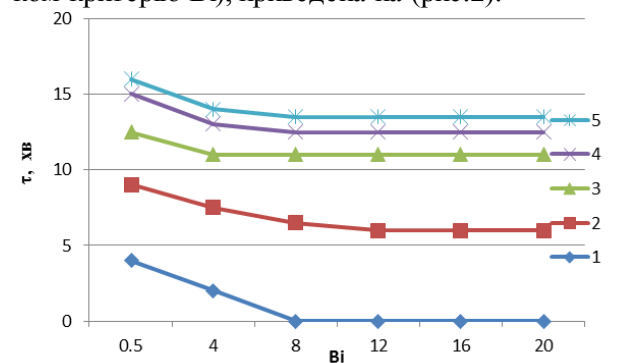
$$f_2(Bi, \Delta) = \left( 1 - \frac{[1 + 1,5(1 - 0,1 \cdot \Delta)] Bi}{16(1 + Bi)} \right) - \text{функція,}$$

яка враховує характер теплообміну плоскої пластини.

Енергія активації захищеного алюмінієвого сплаву становить близько 7500 Дж/моль, що значно зменшує активність окисних процесів внаслідок взаємодії кисню не з основою, а з компонентами захисного шару. З урахуванням цього фактора розрахунок параметра, який враховує вигорання матеріалу покриття можна обчислити за формулою:

$$\chi = 0,6 \frac{c \cdot R \cdot T_m^2}{Q \cdot E}. \quad (18)$$

Згідно з ДСТУ-НБЕН №1999-1-2: 2010 Єврокод 9, прийнято, що для алюмінієвих конструкцій з вогнезахисними покриттями, які випробовуються без навантаження, граничним станом за ознакою втрати несучої здатності є перевищення середньої температури металевого елемента на 230 градусів. Залежність часу досягнення критичної температури прогрівання досліджуваних зразків від параметра захисту  $\chi$ , який характеризує вплив захисного покриття при різних значеннях теплового потоку (за показником критерію  $Bi$ ), приведена на (рис.2).

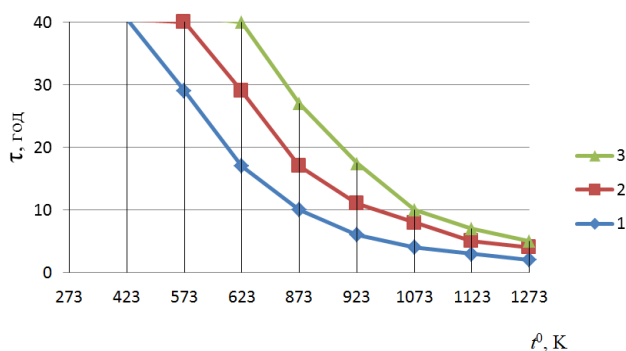


**Рисунок 2** – Залежність часу досягнення критичної температури прогрівання сплаву АМг6 від параметра захисту  $\chi$ : 1 – без покриття; 2, 3, 4, 5 – з покриттями товщиною 0,3; 0,6; 0,8; 1 мм

Отримані дані вказують, що з ростом параметра  $\chi$  час досягнення критичної температури прогрівання збільшується у 3...4 рази.

Для розрахунку прийнято:  $V_i = 0,5 \dots 20$ ; товщина зразка алюмінієвого сплаву  $h=10$  мм;  $E=124,2$  кДж/моль;  $Q=8,5$  Дж/кг;  $\lambda=62$  Вт/м·К, та відповідно для захищеного сплаву:  $E=139,3$  кДж/моль;  $Q=14,1$  Дж/кг;  $\lambda=0,12$  Вт/м·К. Прийнято:  $\alpha_m=137,3 \cdot 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/с;  $\lambda_p=0,112 \cdot 10^{-4}$  Вт/м·К.

Встановлено, що зі збільшенням показника  $\chi$  час прогрівання до критичної температури зсувається в бік більших значень. Отримані результати підтверджуються експериментальними даними (рис. 3).



**Рисунок 3** – Залежність тривалості процесів термоокисної деструкції покриття від температури нагрівання: (товщина покриття: 1 – 0,3 мм; 2 – 0,6 мм; 3 – 1 мм)

Як бачимо (рис.3), при температурі нагрівання понад 473К відбуваються процеси термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану з утворенням оксиднококсового залишку, який внаслідок значної пористості володіє високими теплоізоляційними властивостями.

**Висновок.** Проведеними теоретичними і практичними дослідженнями встановлена залежність параметра прогрівання захищеного алюмінієвого сплаву до критичної температури від товщини покриття. Наявність на поверхні алю-

мінієвого сплаву покриття на основі наповненого полісилоксану змінює процес передачі тепла до поверхні сплаву, що в 3...4 рази підвищує вогнестійкість конструкції.

#### Список літератури:

1. Ємченко І. В., Гивлюд М. М.. Вплив температури, фазового складу та структури на захисні властивості наповнених карборансилоксанових покриттів. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. №2. С. 181–185.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетики. М.: Наука, 1987. 502 с.
3. Математическая теория горения и взрыва / Зельдович Я. Б., Баренблат Г. И, Либрович В. Б., Махлиладзе Г. М. М.: Наука, 1980. 478 с.
4. Вовк С.Я. Залежність процесу масопереносу у зоні контакту покриття-підкладка від температури нагрівання. *Пожарна безпека*. 2011. №19. С. 23–27.

#### References:

1. Yemchenko I. V., Hivlyud M. M.. Vplyv temperatury, fazovoho skladu ta struktury na zakhysni vlastyvyosti napovnenykh karboransyloksanovykh pokryttiv. *Voprosy khymyy u khymycheskoy tekhnolohyy*. 2008. №2. S. 181–185.
2. Frank-Kamenets'kyu D.A. Dyffuzyya u teploperedacha v khymycheskoy kynetyky. M.: Nauka, 1987. 502 s.
3. Matematycheskaya teoryya horenyya u vzryva / Zel'dovykh Ya. B., Barenblat H. Y, Lybrovych V. B., Makhlyladze H. M. M.: Nauka, 1980. 478 s.
4. Vovk S.Ya. Zalezhnist' protsesu masopereenosu u zoni kontaktu pokryttya-pidkladka vid temperatury nahrivannya. *Pozhezhna bezpeka*. 2011. №19. S. 23–27.

S. Ya. Vovk, N. O. Ferents, D.V. Kharyshyn

## RESEARCH ON THE EFFECT OF PROTECTING COATING ON THE FIRE RESISTANCE OF ALUMINUM ALLOY STRUCTURES

Polyfunctional protective coatings based on filled polysiloxane compositions are technological and can be used to increase the fire resistance of metal structural materials due to high thermomechanical properties, which are determined by stable structural and phase composition. The influence of protective coatings on the basis of polysiloxane-filled oxide components on fire resistance of aluminum alloys is investigated in the work. The choice of the initial compositions for fire protection coatings was carried out with the aim of obtaining of expanded heat-insulating heat-resistant layer on the surface of an aluminum alloy at temperatures of 473 K and higher.

The methods of physico-chemical analysis have established that when heated more than 473 K as a result of thermo oxidative degradation of polysiloxane with the release of gaseous products, there is an expanding coating with the formation of a fire-proof porous heat-insulating layer on the surface of an aluminum alloy. The coefficient of expanding the coating is within the range of 9.8 ... 12.4. The reliability of the use of physicochemical criteria when choosing the component composition of the coating and the effectiveness of the fire protection function is estimated from the results of the test on the aluminum alloy AMG6 and on the model of its thermal conductivity.

A model of thermal conductivity of a protective coating is proposed, which consists of a layer that limits heat transfer through a two-layer wall. When exposed to the aluminum plate of the heat flow, it is heated to the depth of the coating, which leads to its expanding and the formation of a thermal barrier. The dynamics of temperature distribution during a fire on the protective coating of an aluminum alloy is predicted by simulating the heat transfer process in a homogeneous solid by a mathematical model.

The theoretical and practical researches have established the dependence of the parameter of heating the protected aluminum alloy to the critical temperature, depending on the thickness of the coating. The presence on the surface of a protected alloy coating, based on the filled polysiloxane, changes the process of heat transfer to its surface, which increases the fire resistance of the structure by 3 ...4 times.

**Key words:** fire resistance, protective coating, fire resistance limit, aluminum alloy.