

*Р.С. Яковчук, канд. техн. наук, Р.Б. Веселівський, канд. техн. наук,
О.О. Василенко, канд. техн. наук, А.П. Половко, канд. техн. наук, с.н.с.
(Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МІНЕРАЛІЗУЮЧИХ КОМПОНЕНТІВ НА ТЕМПЕРАТУРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ АДГЕЗІЙНОЇ МІЦНОСТІ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ

Розглянуто питання формування вогнезахисного покриття на бетонній поверхні та основні фізико-хімічні процеси утворення адгезійної міцності на межі покриття – підклад. Встановлено, що для підвищення адгезійної міцності можна проводити зміну хімічного складу покриття, внаслідок чого з'являтимуться функціональні групи, здатні до інтенсивнішої взаємодії. Фізико-хімічні процеси інтенсифікуються з підвищенням температури і залежать від часу контакту покриття з поверхнею підкладу.

Досліджено вплив на величину адгезійної міцності виду мінералізуючого додатка в складі покриття. Додавання в склад вогнезахисних речовин мінералізуючих оксидів B_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 дає змогу підвищити показники адгезійної міцності в діапазоні температури 1173...1473 К.

Ключові слова: адгезія, адгезійна міцність, вогнезахисне покриття, мінералізуючі добавки, поліметилфенілсилоксан.

Р.С. Яковчук, Р.Б. Веселивский, А.А. Василенко, А.П. Половко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Рассмотрены вопросы формирования огнезащитного покрытия на бетонной поверхности и основные физико-химические процессы образования адгезионной прочности на границе покрытие – подклад. Установлено, что для повышения адгезионной прочности можно проводить изменение химического состава покрытия, в результате чего будут появляться функциональные группы, способные к интенсивному взаимодействию. Физико-химические процессы интенсифицируются с повышением температуры и зависят от времени контакта покрытия с поверхностью подклада.

Исследовано влияние на величину адгезионной прочности вида минерализующих добавок в составе покрытия. Добавление в состав огнезащитных веществ минерализующих оксидов B_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 позволяет повысить показатели адгезионной прочности в диапазоне температуры 1173 ... 1473 К.

Ключевые слова: адгезия, адгезионная прочность, огнезащитное покрытие, минерализующие добавки, полиметилфенілсилоксан.

STUDY OF MINERALIZING ADDITIVES IMPACT ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF ADHESIVE STRENGTH OF FIREPROOF COATING

The problems of fireproof coating formation on the concrete surface were considered and the main physical and chemical processes of the adhesive strength derivation on the division surface between the coating and lining were examined. It was established that to increase the adhesive strength can be carried out changes in the chemical composition of the coating, whereby will appear functional groups capable of intense interaction. Physical and chemical processes intensify with increasing of temperature and are time dependent on contact between the coating and the surface of lining.

The impact of mineralizing additives type on the value of the adhesive strength in coating composition was studied. Adding to the composition of fireproof materials mineralizing oxides B_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 allows improving the indicators of the adhesive strength in the temperature range 1173 ... 1473 K.

Key words: an adhesion, adhesion strength, fireproof coating, mineralizing additive polymethylphenylsiloxane.

Вступ. Адгезія – (від лат. adhaesio - прилипання, зчеплення) - поверхнєве явище, яке полягає у виникненні механічної міцності при контакті поверхонь двох різних тіл (конденсованих фаз). Причиною адгезії є молекулярне притягання контактуючих фаз або їх хімічна взаємодія. Явище адгезії лежить в основі утворення міцного контакту (склеювання) між твердим тілом – підкладом та рідким тілом – покриттям, які є основними компонентами адгезійного з'єднання. Між молекулами покриття та підкладу можуть виникати найрізноманітніші сили: від найслабших – дисперсійних і до значно міцніших, пов'язаних із силами хімічної природи [1]. Адгезія залежить від природи контактуючих фаз, властивостей їх поверхонь та площі контакту.

Адгезійна міцність – сила, необхідна для руйнування адгезійного з'єднання, віднесена до площі адгезійного контакту. Характеристиками адгезійного з'єднання є показники міцності, наприклад, опір на зсув або розрив, межа міцності на згин або розтяг та ін.

Закономірності утворення і руйнування адгезійних зв'язків описуються на основі двох незалежних теорій – молекулярної (адсорбційної) та термодинамічної. Згідно з першою теорією, розглядаються когезійні властивості покриття та підкладу (в'язкість покриття, а також умови його з'єднання – температура, тиск і тривалість контакту); згідно з другою – енергетичні характеристики (поверхнева енергія покриття, підкладу та енергія на межі контакту їх фаз) [2, 3].

Постановка проблеми. Надійність тривалої експлуатації вогнезахисних покриттів значною мірою залежить від взаємодії покриття з підкладом, яка характеризується силою адгезійного зчеплення. При формуванні покриття проходять такі процеси: змочування і розтікання суспензії; утворення площі контакту між двома фазами; утворення адгезійного зв'язку. На межі розділу покриття і підкладу можуть відбуватися фізико-хімічні процеси, які впливають на величину адгезійної міцності. До числа таких процесів належать: хімічна взаємодія контактуючих тіл, адсорбція молекул і груп молекул (головним чином покриття) на межі розділу фаз, дифузія молекул одного із контактуючих тіл в об'єм іншого.

Для підвищення адгезійної міцності можна проводити модифікацію (зміну хімічного складу) покриття або підкладу, внаслідок чого з'являтимуться функціональні групи, здатні до інтенсивнішої взаємодії. Крім цього, фізико-хімічні процеси ініціюються з підвищенням температури і залежать від часу контакту покриття з поверхнею підкладу.

Результати досліджень. Для оцінки адгезійної міцності покриттів готували композиції вогнезахисної речовини (ВЗР) з мінералізуючими додатками за технологією, описаною в [4]. В якості мінералізуючих додатків використовували B_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 . Покриття на поверхню бетонних зразків наносили пензлем.

Адгезійну міцність композиційних покриттів до бетонних підкладів визначали методом двох пластин. Для цього покриття наносили на підклади, склеювали їх разом з іншою пластиною і проводили випал в муфельній печі при відповідних температурах.

Аналіз температурних залежностей адгезійної міцності показує вагомий вплив як температури випалу, так і виду мінералізуючого додатку, а також величини пористості підкладу.

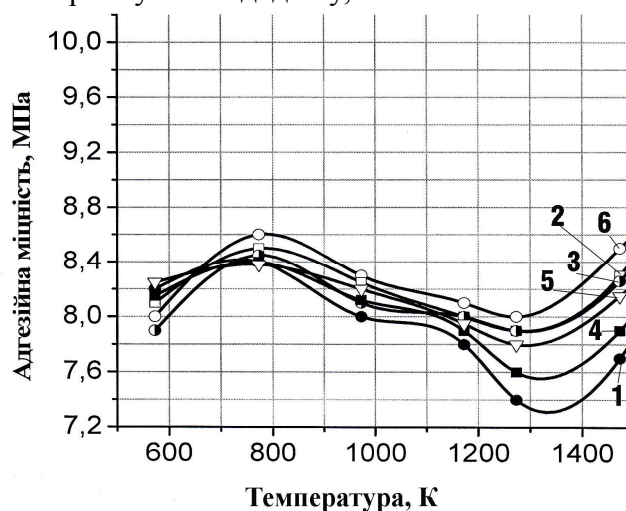


Рис. 1. Температурна залежність адгезійної міцності зчеплення покриттів з бетонною поверхнею:

1 – ВЗР без додатку; 2 – ВЗР з дод. TiO_2 ; 3 – ВЗР з дод. MnO_2 ;
4 – ВЗР з дод. ZrO_2 ; 5 – ВЗР з дод. Cr_2O_3 ; 6 – ВЗР з дод. B_2O_3

Як видно з рис. 1, випалювання покриттів при 573 К дає змогу отримати значення адгезійної міцності зчеплення з матеріалом підкладу на рівні 7,8...8,3 МПа, що викликане розтіканням полімеру по бетонній поверхні, з подальшою полімеризацією при взаємодії з повітрям. В процесі розтікання силіційорганічної наповненої композиції по поверхні підкладу відбувається заповнення пор і тріщин із створенням зони контакту більшої площі і товщини.

Під впливом термічного нагрівання до температури 773 К посилюється процес деполімеризації поліметилфенілсилоксану, що створює додаткові зв'язки між покриттям і підкладом, а це сприяє росту адгезійної міцності зчеплення (рис. 1, крива 1). Саме тому адгезійна міцність захисних покриттів в інтервалі температур 293 - 1473 К має екстремальний характер з максимумом за температури 573 - 773 К (7,8 - 8,5 МПа).

Підвищення температури до 873 К і вище призводить до зменшення адгезійної міцності зчеплення, що спричинене термічною деструкцією полімеру. Процес термодеструкції поліметилфенілсилоксану проходить до температури 1173 К і викликає суттєве зменшення сили зв'язку між покриттям та підкладом, про що яскраво свідчить характер кривої 1 (рис. 1). Окрім процесу термодеструкції поліметилфенілсилоксану в інтервалі температур 773...1273 К в матеріалі композиції проходять поліморфні перетворення алюмінію та силіцію оксидів, які також впливають на зменшення сил взаємодії між покриттям та підкладом у цьому температурному інтервалі. Відзначене послаблення адгезійного зчеплення покриттів до підкладів проходить до температури 1273 К, вище якої відбувається зростання адгезійного зчеплення, що, на нашу думку, пов'язане з процесами спікання і початком кристалізації новоутворень у складах композицій (рис. 1). Адгезія покриттів до підкладів в цьому температурному інтервалі зумовлена кристалізацією силікатів алюмінію та магнію.

Підвищення температури нагрівання до 1473 К призводить до збільшення адгезійної міцності, що пояснюється утворенням в структурі покриттів шпінелі і кордієриту. Завдяки утворенню цих фаз зменшується пористість покриття, стає щільнішою структура, а це збільшує його захисну здатність від впливу агресивних середовищ.

Доцільно також відзначити суттєвий вплив на величину адгезійної міцності виду мінералізуючого додатка в складі покриття. Додавання в склад вогнезахисних речовин мінералізуючих оксидів B_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 дає змогу підвищити показники адгезійної міцності в діапазоні температури 1173...1473 К. В інтервалі температур 873...1273 К при введенні оксидів-мінералізаторів відбувається характерне зменшення адгезійної міцності, що пов'язане із зменшенням концентрації поліметилфенілсилоксану в складі композиції. Крім цього, в даному температурному інтервалі B_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 не вступають в реакції з компонентами композиції з утворенням нових сполук.

Найінтенсивніше зростання адгезійної міцності відбувається в покритті з додатком B_2O_3 . Мінімальна пористість покриття досягається завдяки заповненню пор бетону боросилікатним розтопом, який збільшує площу контакту між покриттям і підкладом. Відбувається проникнення розтопу в пори покриття і в матеріал підкладу, що призводить до збільшення адгезійної міцності зчеплення покриття з підкладом в 1,3 рази (рис. 1, крива б).

Для активації зчеплення покриття з матеріалом підкладу до складу композиції вводили поверхнево активний додаток хрому оксид Cr_2O_3 , який знижуючи поверхневий натяг покриття сприяє кращому змочуванню поверхні підкладу, адсорбуючись на його поверхні і, як наслідок, збільшує адгезійну міцність зчеплення покриття у всьому температурному інтервалі (рис. 1, крива 5).

При введенні в склад покриття мінералізуючого додатка TiO_2 проходить часткове зменшення поверхневого натягу покриття та посилення кристалізації кордієритової фази, що забезпечує відмінні показники адгезії у всьому температурному інтервалі (рис. 1, крива 2).

Введення в матеріал покриття мінералізуючих додатків MnO_2 та ZrO_2 впливає на збільшення адгезійної міцності, яке відбувається завдяки інтенсифікації процесів спікання між компонентами з утворенням шпінелі і кордієриту, що зміцнюють зв'язок з матеріалом підкладу (рис. 1, криві 3, 4).

Встановлено, що введення додатків забезпечує підвищення адгезійної міцності, найвищі показники якої зафіксовано для складів із вмістом B_2O_3 та TiO_2 . При цьому відбувається зменшення процесу термоокислювальної деструкції поліметилфенілсилоксану в область вищих температур.

З метою дослідження процесу взаємодії між складовими, а також розкриття особливостей впливу хімічних додатків на показники адгезійної міцності були проведені електронно-мікроскопічні та енергодисперсійні рентгеноспектральні дослідження вогнезахисних покриттів після випалу при температурі 1173 К (рис. 2).

На рис. 2 (а) показано мікроструктуру поверхневого шару бетону з нанесеним покриттям. Покриття проникає в пори матеріалу, рівномірно розподіляючись по поверхні та створює міцний адгезійний зв'язок. Проникнення покриття вглиб добре помітне на (рис. 2 б). Складові ВЗР, проникаючи в глибину, починають взаємодіяти зі складовими речовинами бетону і створюють перехідний шар. Мікроструктура перехідного шару (рис. 2 в) представлена щільним шаром в якому відсутні пори та тріщини.

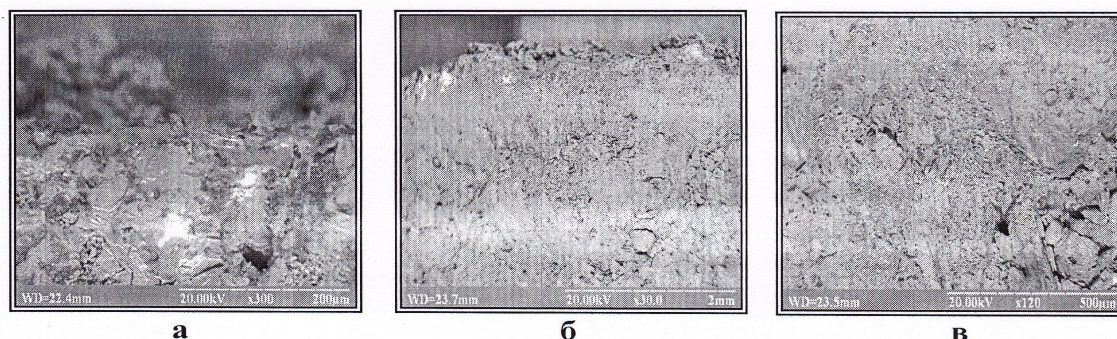


Рис. 2. Мікроструктура покриття (а), перехідного шару (б) та бетонної поверхні (в) після випалу при температурі 1173 К

Товщина перехідних шарів, створених компонентами покриття та бетонного підкладу становить від 50 до 120 мкм при нагріванні до температури 1173 К. Величина перехідних шарів залежить від характеристик підкладу та температури випалювання покриттів.

Отже, елементи перехідних шарів розподіляються по структурі вогнезахисного матеріалу, а це доводить можливість проникнення компонентів покриття в підклад. Процес розподілу елементів відбувається у напрямі покриття - підклад. Збільшення адгезійної міцності покриттів до підкладів відбувається завдяки утворенню перехідного шару внаслідок взаємодії складових покриття і підкладу. При взаємодії покриття з підкладом при температурах вище 1173 К на границі розділу покриття - підклад можуть утворюватися нові фази і сполуки. Кристалічні новоутворення створюють перехідні шари, які збільшують адгезійну міцність зчеплення покриття з матеріалом підкладу.

З метою виявлення оптимальної товщини нанесення покриттів на поверхню підкладів проводились дослідження впливу товщини покриття на адгезійну міцність після нагрівання до температури 1423 К. Виявлення цієї залежності проводили для покриттів із мінералізуючими додатками V_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 . Визначення адгезійної міцності проводили після нанесення покриттів на поверхню бетону товщиною 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мм. За результатами випробувань побудовано графічні залежності впливу товщини покриття на його адгезійну міцність з матеріалом підкладу (рис. 3).

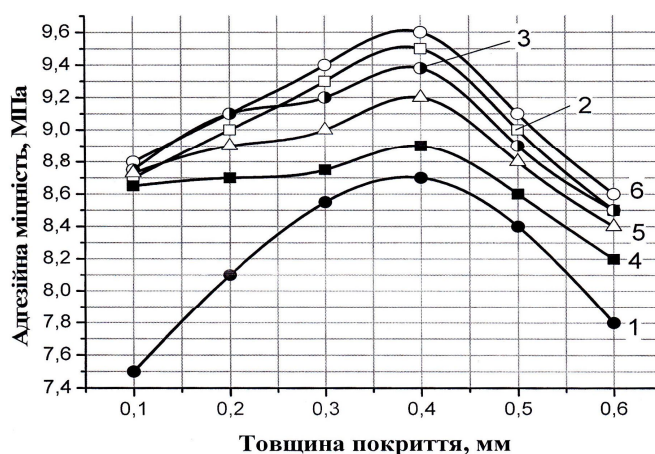


Рис. 3. Вплив товщини нанесеного покриття на адгезійну міцність зчеплення з бетонною поверхнею після випалювання при 1173 К:

1 – ВЗР без додатку; 2 – ВЗР з дод. TiO_2 ; 3 – ВЗР з дод. MnO_2 ;
4 – ВЗР з дод. ZrO_2 ; 5 – ВЗР з дод. Cr_2O_3 ; 6 – ВЗР з дод. V_2O_5

Як видно з графічної залежності (рис. 3), значення оптимальної товщини нанесення покриттів знаходиться в інтервалі 0,35...0,45 мм. Збільшення або зменшення товщини нанесення покриттів відносно цих значень призводить до зниження показників адгезійної міцності зчеплення з матеріалом підкладу.

Висновки

1. Регулювання фазового складу шляхом введення мінералізуючих додатків призводить до створення вогнезахисного матеріалу з прогнозованими значеннями адгезійної міцності.

2. Адгезійна міцність захисних покриттів в інтервалі температур 573 - 1473 К має екстремальний характер з максимумом за температури 573 - 773 К (7,8 - 8,5 МПа) та мінімумом – 1173-1423 К (7,3-7,4 МПа), що пояснюється деструкцією поліметилфенілсилоксану з утворенням пор і розривів. Встановлено, що показник адгезійної міцності залежить від товщини покриття. Визначено оптимальну товщину покриття, яка знаходиться в межах 0,3 – 0,5 мм.

3. Встановлено, що введення додатків забезпечує підвищення адгезійної міцності, найвищі показники якої зафіксовано для складів із вмістом V_2O_5 та TiO_2 . При цьому відбувається зміщення процесу термоокиснювальної деструкції поліметилфенілсилоксану в область вищих температур.

Список літератури:

1. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1984. – 319 с.
2. Химическая энциклопедия. – М.: Химия, 1998. – Т.1. – С. 35-38.
3. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. – М.: Сов. энцикл., 1972. – Т.1. – С. 22-29.
4. Яковчук Р.С. Кордієритові вогнетривкі захисні покриття для бетонних конструкцій / Р.С. Яковчук, Р.В. Пархоменко, Я.Й. Коцій // Пожежна безпека: Зб. наук. праць. – Львів: ЛДУ БЖД, УкрНДІПБ МНС України, 2012. – № 21. – С. 195 - 200.
5. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ / Л.И. Миркин – М.: Наука, 1976. – 328 с.

References:

1. Berlin, A.A., Basin, V.E. (1984). Osnovy adgezii polimerov [Fundamentals of polymer adhesion]. Khimiya, Moscow, Russia. (in Rus.)
2. Khimicheskaya entsyklopediya [Chemical encyclopedia]. (1998). Khimiya, Moscow, Russia. (in Rus.)
3. Entsyklopediya polimerov [Encyclopedia of Polymers]. (1972). In V.A. Kargin (Ed.). Sovetskaya entsyklopediya, Moscow, Russia. (in Rus.)
4. Yakovchuk, R.S., Parkhomenko, R.V. and Kotsiy, Ya.Y. (2012). “Cordierite fire-resistant protective coatings for concrete”. Pozhezhna bezpeka (Fire safety), vol 21. pp.195-200. (in Ukr.)
5. Mirkin, L. I. (1976) Renthenostrukturnyy analiz [X-ray analysis]. Nauka. Moscow, Russia. (in Rus.)

