

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

Скородумова О.Б., Тарахно О.В.

«ТЕХНОЛОГІЯ ВОГНЕСТІЙКИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ»

навчальний посібник

для здобувачів освітнього ступеню «магістр» денної та заочної форми
навчання за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» та
спеціалізацією «Радіаційний та хімічний захист»

ХАРКІВ- 2019

Підготовлено до друку за рішенням
засідання кафедри спеціальної хімії
та хімічної технології НУЦЗУ
Протокол від 20.02.19 № 1

Укладачі: О.Б.Скородумова, О.В.Тарахно

Рецензенти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
Логвінков С.М., професор кафедри природоохоронних технологій, екології та
безпеки життєдіяльності,

доктор технічних наук, доцент Кіреєв О.О., професор кафедри
спеціальної хімії та хімічної технології НУЦЗУ

Технологія вогнестійких захисних покриттів: навчальний посібник для
здобувачів освітнього ступеню «магістр» денної та заочної форми навчання
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» та спеціалізацією
«Радіаційний та хімічний захист» /Укладачі О.Б.Скородумова, О.В.Тарахно —
Х.: НУЦЗУ, 2019. – 137 с.

ЗМІСТ

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КУРСУ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ	5
1.1. Методи нанесення металевих покриттів	6
1.1.1. Хімічні способи нанесення металевих покриттів	6
1.1.2. Фізичні способи нанесення	7
1.1.3. Механічні способи нанесення	8
2. МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА МЕТАЛЕВУ ПОВЕРХНЮ	10
2.1. Хімічні та електрохімічні способи	11
2.2. Фізичні способи нанесення неорганічних покриттів	11
2.3. Механічні способи нанесення покриттів	13
3. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ	14
3.1. Пористість	14
3.2. Щільність	16
3.3. Водопоглинення	18
3.4. Пружні і деформаційні властивості	19
3.5. Міцність	20
3.6. Температура деформації під навантаженням	22
3.7. Теплофізичні і термічні характеристики	22
3.8. Методи визначення межі вогнестійкості конструкції	26
4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ	29
4.1. Петрографічний метод аналізу	31
4.2. Дослідження матеріалу покриття рентгенофазовим методом аналізу (РФА)	34
4.3. Інфрачервона спектроскопія	36
4.4 Диференційно-термічний метод аналізу покриттів (ДТА)	39
5. ВОГНЕЗАХИСТ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ	43
5.1. Вогнезахисне облицювання	47
5.2. Вогнезахисне облицювання з полегшених гіпсокартонних лістів	47
5.3. Вогнезахист сталевих повітропроводів	49
5.4 Вогнезахисні покриття штукатурного типу	51
5.4.1. Цементно-піщана штукатурка	53
5.4.2. Вогнезахисні перлітові штукатурки	54
5.5 . Інтумесцентні покриття	57
5.5.1. Фосфатні вогнезахисні покриття	60
5.5.2 Вогнезахисне покриття ВПМ-2 що спучується	62
6. МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВІ КОНСТРУКЦІЇ	64
6.1. Нанесення вогнезахисних перлітових штукатурок	64
6.1.1. Метод напівсухого торкретування	64
6.1.2. Метод набризку	67

6.2. Нанесення фосфатних вогнезахисних покриттів	69
6.3. Нанесення вогнезахисного покриття ВПМ-2, що спучується	71
6. 4. Контроль якості нанесення покриттів	71
7. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ВИБОРУ ВОГНЕЗАХИСНОГО МАТЕРІАЛУ	73
8. ВОГНЕЗАХИСТ ДЕРЕВИНИ	78
8.1. Вогнезахисні покриття по деревині	80
8.2. Вогнезахисні просочення	83
9. ІННОВАЦІЙНІ ТЕКСТИЛЬНІ ВОГНЕ- І ТЕРМОСТІЙКІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СПЕЦОДЯГУ І ЗАСОБІВ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ	88
9.1.Класифікація текстильних матеріалів	92
9.2. Вогнестійкі арамідні та склотканини	94
9.3. Шляхи підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів	96
10. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ	100
10.1. Загальна характеристика золь-гель технології, переваги і недоліки, області застосування	100
10.2. Механізм гідролізу етилсилікату	101
10.3. Особливості процесу поліконденсації кремнієвих кислот	105
10.4 Приготування захисних покриттів по тканинах в використаням золь-гель методу	108
10.4.1. Дослідження процесів термодеструкції органо-неорганічних гелів SiO ₂	109
10.4.2. Дослідження впливу механізму гелеутворення в гібридних золях тетраетоксисилану на еластичність захисних покриттів	111
10.4.3. Дослідження впливу способу нанесення покриттів на процес формування їхньої мікроструктури	116
10.4.4. Дослідження впливу способу нанесення на фізико-механічні властивості вогнестійких покриттів	120
11. ПРАКТИКУМ	123
Практична робота №1. Обробка результатів диференційно-термічного аналізу	123
Практична робота №2. Обробка результатів інфрачервоної спектроскопії захисних покриттів	124
Практична робота №3. Обробка результатів рентгенофазового аналізу	127
Лабораторна робота №1. Вивчення впливу антипіренів на вогнезахист текстильних матеріалів	128
Лабораторна робота №2. Отримання вогнезахисних еластичних покриттів по тканинах	130
Література	133

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КУРСУ.

КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

Покриття - штучно сформований на поверхні виробу або конструкції шар, що відрізняється від матеріалу основи за складом і фізико-хімічними властивостями. За характером розташування на поверхні **покриття** **підрозділяються** на нашаровані і дифузійні.

Нашарування покриття - покриття, сформоване на зовнішній поверхні виробу або конструкції, що має чітку межу розділу з основою.

Дифузійне покриття - покриття, сформоване за рахунок впровадження в матеріал основи без істотної зміни початкових розмірів виробу. Можливі покриття, що мають проміжний характер (дифузійно-нашаровані).

За матеріалом покриття підрозділяють на металеві, неметалеві і комбіновані.

Мета нанесення покриттів:

1. захисна роль покриття,
2. естетична (декоративна) роль,
3. функціональна.

Роль поверхні:

Поверхня, з одного боку, - це матеріал, з якого зроблено сам виріб. З іншого боку, система поверхню / обсяг розглядається як композиційний матеріал, де сама поверхня виступає в ролі композиту.

Це пов'язано з тим, що поверхня може в себе включати:

- окисні плівки,
- штучно створювану захист шляхом легування поверхневого шару:
- іншим металом,
- хіміко-термічної металізацією, (наприклад, гальванічної обробкою),
- лаки, фарби, емалі і т.д.

В незалежності від технології створення до покриттів пред'являються вимоги:

1. відповідність коефіцієнту термічного розширення (к.т.р) к.т.р. основи
2. висока щільність і низька пористість
3. високі адгезійні характеристики покриття, що забезпечують його міцний зв'язок з підкладкою.

За матеріалом покриття підрозділяють на металеві, неметалеві і комбіновані.

1.1. Методи нанесення металевих покриттів

хімічні	<ul style="list-style-type: none">• хімічне осадження• гальванічне нанесення
фізичні	<ul style="list-style-type: none">• Нанесення гарячого металопокриття зануренням• Дифузійне насичення• Вакуумне осадження• Наплавлення
механічні	<ul style="list-style-type: none">• Плакування• Газотермічне напилення• Газополум'яне напилення• Детонаційне напилення• Електродугова металізація• Електроімпульсне нанесення покриття

1.1.1. Хімічні способи нанесення металевих покриттів

Хімічне осадження - утворення покриття на поверхні металевих виробів за рахунок осадження іонів металу з водного розчину хлориду металу без застосування електричного струму від зовнішнього джерела.

Використовують для покриття бронзою, латунню, кадмієм, міддю, золотом, нікелем, оловом і ін. металами.

Гальванічне нанесення - осадження металу з утворенням покриття на поверхні виробу при пропущенні електричного струму в гальванічній ванні між полюсами джерела, одним з яких є металом, що наноситься на виріб, а другий - оброблюваним виробом, з метою декорування та підвищення зносо- і корозійної стійкості виробів. На вироби наносяться як чисті метали (кадміювання, хромування, міднення, нікелювання, золочення, сріблення і інші), так і сплави.

1.1.2. Фізичні способи нанесення

Нанесення гарячого металопокриття зануренням - утворення покриття шляхом занурення металевого виробу в ванну розплавленого металу (Zn, Sn, Pb).

Дифузійне насичення - насичення поверхневого шару виробу при високій температурі з використанням порошкоподібної або пастоподібної композиції на основі металу або сплаву (цинкування, хромування, сульфідкування), що проводиться в декоративних цілях і для підвищення зносостійкості виробів.

Вакуумне осадження - нанесення шару шляхом осадження атомів або молекул металу на поверхню виробу при їх сублімації в умовах високого вакууму (залишковий тиск 13,3-1,3МПа) в декоративних цілях (для підвищення оптичних властивостей поверхні виробів, зокрема поліпшення металевого блиску) і для надання виробам певних властивостей.

Покриття формується з потоку частинок, що знаходяться в атомарному, молекулярному або їх іонізованому стані. Розрізняють формування потоку частинок за допомогою термічного випаровування матеріалу, іонним розпиленням або вибуховим випаровуванням - розпиленням. Відповідно до цього вакуумне конденсаційне напилення поділяють на методи іонно-

плазмового напилення (при іонізації потоку напилюваних частинок, та вакуумне конденсаційне напилення (при введенні в потік реактивного газу).

Можливості методів вакуумного осадження дозволяють отримувати високоякісні покриття товщиною від десятків нанометрів до сотень мікрометрів з різних матеріалів.

Наплавлення - нанесення шару розплавленого металу на оплавлену металеву поверхню шляхом плавлення присадкового матеріалу теплотою зовнішнього джерела нагрівання: газове полум'я (газове наплавлення), електрична дуга (дугове і плазмове наплавлення), високочастотний нагрів, промінь лазера і ін.

1.1.3. Механічні способи нанесення

Плакування - нанесення на поверхню металевого виробу одного або декількох шарів інших металів або сплавів, що з'єднуються між собою прокаткою, зварюванням вибухом або литтям; в деяких випадках методами екструзії (тобто шляхом видавлювання через отвір) і спікання, останнім часом використовують для з'єднання матеріалів техніку плавлення лазерними і електронними променями, а також енергію поверхневого тертя.

Застосовується для створення антикорозійного шару і надання певного естетичного вигляду виробу (наприклад, створення срібних плакіровок, як альтернатива гальванічного сріблення).

Газотермічне напилення - утворення на поверхні виробу покриття з потоку нагрітих до плавлення або близького до нього стану дрібнодисперсних частинок розпорошеного матеріалу (чистого металу або сплаву) для надання йому спеціальних фізико-хімічних, механічних, декоративних властивостей або для відновлення дефектної поверхні.

Газополум'яне напилення - різновид напилення, при якому матеріал, що наноситься, розплавляється, розпорошується і трансформується полум'ям газу, що спалюється в суміші з киснем в спеціальних газових пальниках. Напилення залежно від стану напилюваного матеріалу може бути трьох

типів: дротове, пруткове і порошкове. Крім цього, до газополум'яного методу відноситься детонаційне напилення, засноване на використанні енергії детонації суміші кисень - горючий газ.

Детонаційне напилення – виконується ударною хвилею при вибуху. Газову суміш, в якій в підвішеному стані знаходиться порошок, підпалюють електричної іскрою. В результаті вибуху суміші відбувається виділення теплоти і утворюється ударна хвиля, яка розігріває і розганяє частки порошку в напрямку до поверхні виробу.

Електродугова металізація. При цьому методі напилення джерелом теплової енергії є електрична дуга між двома дротами, що подаються через два канали в пальнику металізатора, один з яких є матеріалом який наноситься. При дуговому напиленні на постійному струмі процес протікає стабільно, забезпечуючи отримання шару покриття з дрібнозернистою структурою при високій продуктивності процесу. У порівнянні з газополум'яним напиленням електрометалізація дозволяє отримати більш міцні покриття, які краще поєднуються з основою.

Плазмове напилення - отримання покриття, при якому напилюваний матеріал, нагрітий плазмою (газом, в якому під дією температури, що перевищує 10000 К, значна частина атомів або молекул іонізована, а концентрація електронів і негативних іонів дорівнює концентрації позитивних іонів), розпорошується на поверхні основного матеріалу для утворення покриття. Зазначеними методами наносять метали (Ni, Zn, Al, Ag, Cr, Cu, Au, Pt та ін.), Сплави (сталь, бронзу та ін.), А також можливе нанесення хімічних сполук і неметалів. Висока температура плазми дозволяє проводити напилення тугоплавких матеріалів;

Можливість регулювання температури і швидкості плазмового струменя шляхом вибору форми і діаметра сопла і режиму напилення розширює діапазон матеріалів, що напилюються (метали, кераміка, органічні матеріали).

Електроімпульсне нанесення покриття засноване на імпульсному розряді конденсатора через дріт напилюваного металу. При цьому відбувається вибухове плавлення дроту і осадження розплавлених частинок металу на поверхні виробу.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Пояснити сутність терміну «захисне покриття»
2. Пояснити сутність поняття «нашарування покриття»
3. Пояснити сутність поняття «дифузійне покриття»
4. Навести основні методи нанесення покриттів
5. Навести класифікацію хімічних методів нанесення захисних покриттів
6. Навести класифікацію фізичних методів нанесення покриттів
7. Навести класифікацію методів хімічного осадження покриттів
8. Навести вимоги до захисних покриттів
9. Охарактеризувати основні властивості та область використання металевих покриттів
10. Охарактеризувати основні технологічні прийоми нанесення металевих захисних покриттів

2. МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА МЕТАЛЕВУ ПОВЕРХНЮ

Способи нанесення на поверхню виробу неметалевих покриттів підрозділяються на наступні:



2.1. Хімічні та електрохімічні способи

Занурення у розчин - утворення фосфатного, оксалатного або іонного неметалічного покриття на поверхні металевих виробів, занурених у розчин необхідного складу і витримування в ньому при температурі до 200 °С - застосовують в основному при обробці виробів з алюмінію, сталі, міді, срібла і інших металів для підвищення корозійної стійкості, в декоративних цілях або як ґрунтовку перед фарбуванням.

Фарбування при нагріванні - реакція металів з газами, що призводить до утворення тонкої плівки, що надає різне забарвлення в залежності від її товщини.

Тонування - обробка поверхні металу або покриття хімічним або електрохімічним способом для отримання неметалічного неорганічного шару з певного кольорового відтінку.

Оксидування - обробка металу і (або) покриття хімічним або електрохімічним способом, в результаті якого на його поверхні утворюється оксидна плівка; застосовується для захисту від корозії і зношування, а також в декоративних цілях. Оксидування сталі - один з найдавніших способів захисту від корозії і декорування. В даний час застосовуються хімічне і електрохімічне оксидування сталі в лугах і кислих розчинах, обробка паром, в розплавлених солях.

Вороніння - хімічне оксидування - отримання на поверхні виробів з вуглецевої і низьколегованої сталі і чавуну шару оксидів заліза товщиною 1-10 мкм; застосовується для декоративного оздоблення - додання поверхні коричневого, темно-синього або чорного кольору різних відтінків зі збереженням металевих блиску.

2.2. Фізичні способи нанесення неорганічних покриттів

Нанесення лакофарбових покриттів - створення на поверхні виробу одного або декількох тонких шарів плівки, яка утворюється після затвердіння

(висихання) лакофарбових матеріалів (рідких, пасто - або порошкоподібних складів), і утримувана на поверхні силами адгезії. Лакофарбові покриття використовуються для декоративного оздоблення виробів і їх захисту від корозії (метали) або гниття (деревина). Розрізняють нижні (грунтові), проміжні (шпаклювальні) і верхні (покривні) шари лакофарбових покриттів.

За складом і призначенням **лакофарбові матеріали** поділяються на **лаки, шпаклівки, грунтовки, фарби (в тому числі емалі)**.

Лаки - розчини плівкоутворюючих речовин в органічних розчинах, що застосовуються для отримання прозорих захисних і декоративних покриттів або для електроізоляційної просочення різних матеріалів, а також для приготування емалевих фарб, грунтовок, шпаклівок.

Шпаклівки - пастоподібні склади, що містять плівкоутворювальні речовини (алкідні або епоксидні смоли) і велику кількість наповнювачів (крейда, тальк, і ін.), що застосовуються для вирівнювання шорсткуватих, пористих, хвилястих поверхонь перед їх фарбуванням. Можуть використовуватися для закладення пазів, стиків, вибоїн, клепаних і зварених швів.

Грунтовки, грунти - матеріали, основними компонентами яких є плівкоутворювальні речовини і пігменти, що утворюють нижні шари лакофарбових покриттів і використовуються в основному для створення надійного зчеплення з поверхнею, що фарбується.

Фарби - однорідні суспензії пігментів в плівкоутворюючих речовинах (сполучних), які також можуть містити матуючі речовини, пластифікатори, розчинники і інші речовини. При нанесенні на поверхню тонким шаром утворюють непрозорі міцні плівки, що додають поверхні гарний зовнішній вигляд і оберігають її від шкідливого впливу середовища.

В даний час в якості захисно-декоративних покриттів, що наносяться на дерево, все частіше застосовуються композиції для просочення, які виявляють структуру деревини, тонують її в різні кольори, захищають поверхню деревини від вологи. Після такої обробки дерево не темніє.

Як правило, поверхня з лакофарбовим шаром являє собою складну багатошарову систему. Покриття складається з декількох шарів, нанесених на основу: шпаклівки, ґрунтовки і фарби (в один або кілька шарів), а можливо, ще шару лаку або воску.

Інгібування - це захист поверхні виробів речовинами, що гальмують хімічні процеси, такі як корозія, полімеризація, окислення та інші.

Захисні препарати - інгібітори - діляться на дві групи: засоби для просочення пакувальних матеріалів і засоби для створення на поверхні виробів захисної плівки.

Емалювання - це процес з'єднання скловидно-силікатного або склокристалічного матеріалу (емалі) з металом, тобто створення системи «емаль-метал», для захисту його від корозії, стирання, високих температур, а також надання гарного зовнішнього вигляду. В емальованих виробах вдало поєднуються механічна міцність металу з хімічної стійкістю скла і його декоративними характеристиками - блиском, заглишенням і забарвленням.

2.3. Механічні способи нанесення покриттів

Напилення - нанесення речовини в дисперсному стані на поверхню виробів і напівфабрикатів для надання їм спеціальних фізико-хімічних, механічних, декоративних властивостей або для відновлення дефектної поверхні. Напилення полімерів - метод, отримання тонкошарових покриттів і тонкошарових виробів шляхом нанесення порошкоподібних полімерних композицій на поверхню виробів (деталей). Захисна плівка утворюється при нагріванні виробу (деталі) з нанесеним шаром порошку вище температури плавлення полімеру або при витримці в парах розчинника, в якому полімер набухає.

Вакуумне напилення - отримання шару матеріалу на поверхні виробів випаровуванням в вакуумі. Процес плазмового хімічного вакуумного напилення гідрованого аморфного вуглецю використовується для отримання

покриття красивого чорного відтінку, що нагадує китайський лак, яке відрізняється високою міцністю і внутрішньою пружністю, а значить, зносостійкістю, навіть на такому м'якому металі як золото. Застосовується в годинникової та ювелірної промисловості.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Охарактеризувати основні технологічні особливості нанесення неметалічних захисних покриттів по металічних конструкціях
2. Охарактеризувати основні технологічні особливості нанесення лакофарбових покриттів по металевих конструкціях
3. Що таке емальовання? З якою метою емальюють металеві поверхні?
4. Пояснити сутність методу одержання захисного покриття напиленням полімерів.

3. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ

Мала товщина покриттів не дозволяє однозначно визначити їх фізико-механічні властивості: міцність щільність, пористість і водопоглинання. Необхідно брати до уваги, що на механічні характеристики покриття значно впливає природа і властивості підкладки. Численні дослідження показали, що властивості покриття тим вище, чим міцніше підкладка. На властивості також впливає характер зчеплення покриття з підкладкою, товщина покриття, наявність проміжного шару, клею і т.д. : Чим товще покриття, тим нижче його фізико-механічні властивості.

По суті, можна визначити лише мікротвердість покриття по глибині вдавнення алмазного індентора в покриття під навантаженням. Однак, беручи до уваги, що покриття практично завжди має гетерофазний склад, величина мікротвердості буде залежати від істинної твердості кожної з фаз, їх кількісного співвідношення, а також від ступеня рівномірності розподілу фаз в покритті і змінюватися в широкому інтервалі.

Характер розподілу фаз в покритті можна вивчити петрографічним методом за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа, а при

необхідності - використовуючи електронну мікроскопію (сканувальну або просвічувальну).

На практиці властивості матеріалу покриття визначають на зразках стандартних розмірів (кубах або циліндрах, які використовуються для визначення фізико-механічних характеристик керамічних або вогнетривких матеріалів).

3.1. Пористість

Пори є важливою і за рідкісним винятком майже неминучою складовою структури більшості керамічних виробів. Вони надають непропорційно великий і, як правило, негативний вплив на основні властивості щільного матеріалу - механічні, в тому числі при високих температурах, деформаційні, різко знижують хімічну стійкість, підвищують схильність до окиснення і т.д. І навпаки, пори надають теплоізоляційним і проникним виробам ті специфічні властивості, які необхідні для їх ефективного практичного використання.

Пористість в матеріалі може змінюватися в дуже широких межах і становить: в вакуумщільних виробках соті частки відсотка, в тонкозернистих спеклися, наприклад порцеляні, до 4-8%, в грубозернистих вогнетривках до 25-30%, в фільтрах - до 35-40%, в теплоізоляційних і теплозахисних матеріалах - до 85-95%.

При експлуатації велике значення має не тільки загальна пористість, а й форма пір і їх зв'язок між собою і з навколишнім середовищем, тому оцінка загальної пористості є важливою, але недостатньою характеристикою будови матеріалу.

Пористість поділяють на загальну, відкриту і закриту.

Загальна (справжня) пористість (Π_j) - це сумарний обсяг усіх пір, виражений у відсотках до загального обсягу матеріалу або в частках одиниці

($\Pi_i = 1 - \rho_{\text{відн}}$), де $\rho_{\text{відн}}$ - відносна щільність матеріалу, що дорівнює відношенню середньої уявної щільності до його істинної щільності: ($\rho_{\text{сеп}} / \rho_i$).

Відносну щільність визначають гідростатичним зважуванням, справжню - пікнометричним методом.

Відкрита пористість Π_v - це обсяг пір, заповнених рідиною, виражений у відсотках до загального обсягу матеріалу; її визначають після просочення зразка рідиною шляхом гідростатичного зважування.

Закрита пористість Π_z недоступна для просочення, її визначають як різницю між істинною і відкритою пористістю ($\Pi_z = \Pi_i - \Pi_v$).

Відкриту пористість поділяють на капілярну і тупикову. Капілярна може бути проникною і непроникною.

Важливою характеристикою будови матеріалу є розмір пір і розподіл пор за розмірами. Є багато різних експериментальних і розрахункових методик для оцінки цих величин. Найбільш повну і об'єктивну характеристику порової структури дають інтегральні і диференціальні криві розподілу пор за їх розмірами. Інтегральні показують сумарний об'єм пор від максимального (або мінімального) до даного, а диференціальні - об'ємну частку пор певного розміру. Найбільш універсальним для цього є метод ртутної порометрії, заснований на втискуванні ртуті в пори зразка під тиском. Звичайно, закриті пори в кераміці цим методом не визначаються.

3.2. Щільність

Важливою фізичною властивістю матеріалу є його щільність - відношення маси тіла до займаного об'єму.

Щільність підрозділяється на справжню і уявну. Справжня (істинна) щільність - відношення маси до об'єму матеріалу в абсолютно щільному стані, тобто без пір і пустот. Щоб визначити справжню щільність ρ_i ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$), необхідно масу матеріалу (зразка) m (кг , г) розділити на абсолютний обсяг V (м^3 , см^3), заповнений самим матеріалом (без пір). Одиниці виміру

щільності в системі СІ - (кг/м³), в системі СГС - (г/см³) (1 г/см³ = 103 кг/м³). Однак більшість матеріалів мають пори, тому у них уявна щільність завжди нижче дійсної щільності. Уявна щільність - це фізична величина, що визначається відношенням маси зразка матеріалу до всього займаного ним об'єму, включаючи наявні в ньому пори і порожнечі. Уявна щільність ρ_y обчислюється за формулою:

$$\rho_y = m / V,$$

де m - маса матеріалу в природному стані;

V - об'єм матеріалу в природному стані,

або

$$\rho_y = (m \cdot \rho_p) / (m_1 - m_2),$$

де ρ_p - густина рідини (кг/м³); m , m_1 і m_2 - маса сухого зразка, насиченого рідиною при зважуванні на повітрі і в рідині відповідно (кг).

Нижче наведені показники щільності різних матеріалів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Показники щільності різних матеріалів

Матеріал	Щільність, кг/м ³	
	істинна	уявна
сталь	7850-7900	7800-7850
граніт	2700-2800	2600-2700
вапняк (щільний)	2400-2600	1800-2400
цемент	3000-3100	900-1300
керамічна цегла	2600-2700	1600-1900
бетон важкий	2600-2900	1800-2500
пінопласти	1000-1200	20-100

$$\rho_{відн} = \left(\frac{V}{V_1} \right) \cdot 100$$

або в частках одиниці

Відносна щільність $\rho_{відн}$ (%) - ступінь заповнення обсягу матеріалу твердою речовиною; вона характеризується відношенням загального обсягу

твердої речовини V в матеріалі до всього обсягу матеріалу V_1 або відношенням уявної щільності матеріалу ρ^y до її істинної щільності ρ_i :

$$\rho_{\text{відн}} = \rho_y \frac{\rho_y}{\rho_i}$$

3.3. Водопоглинення

Водопоглинення - здатність матеріалу вбирати воду і утримувати її. Величина водопоглинення визначається різницею маси зразка в насиченому водою і в абсолютно сухому стані.

Розрізняють об'ємне водопоглинення, коли різниця відносять до обсягу зразка, і масове водопоглинення - при віднесенні різниці до маси сухого зразка. Масове водопоглинення (%) - відношення маси поглиненої матеріалом води m_B в до маси матеріалу в абсолютно сухому стані m :

$$B_m = \left(\frac{m_B}{m} \right) \cdot 100$$

або:

$$B = \frac{(m_1 - m)}{m} \cdot 100$$

де m і m_1 - маса сухого зразка і насиченого водою відповідно, кг.

Об'ємне водопоглинення (%) - відношення обсягу поглиненої матеріалом води m_B ρ_B до його об'єму в водонасиченому стані V_2 :

$$B_o = \left[\frac{m_B}{(\rho_B \cdot V_2)} \right] \cdot 100$$

Визначивши справжню і уявну щільності, а також водопоглинення кераміки, можна розрахувати всі види її пористості (справжню, відкриту і закриту). Справжня пористість знаходиться з виразів:

$$P_i = \left(1 - \frac{\rho_y}{\rho_i} \right) \cdot 100 \%$$

або:

$$P_i = (1 - \rho_{\text{відн}}) \cdot 100 \%$$

Відкрита пористість P_v (%) визначається за формулою

$$P_v = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \cdot 100$$

де m , - маса сухого зразка, m_1 - маса насиченого рідиною зразка при зважуванні на повітрі і m_2 - маса насиченого рідиною зразка при зважуванні в рідині або:

$$P_v = V \cdot \rho_y$$

де: V - водопоглинення,%. Для розрахунку величина ρ_y повинна бути в г/см^3 . Закриту пористість визначають як різницю між істинною і відкритою пористістю:

$$P_z = P_i - P_v$$

3.4. Пружні і деформаційні властивості

Для керамічних матеріалів при звичайній температурі характерно крихке руйнування, яке зазвичай настає після невеликої пружної деформації. Остання може завершуватися виникненням незначної за величиною не пружної деформації.

Пружна деформація обумовлюється збільшенням відстаней між атомами з ростом прикладених до зразка зусиль і, отже, знаходиться в безпосередньому зв'язку з енергією кристалічної решітки.

Величина пружної деформації до межі пропорційності відповідно до закону Гука прямо пропорційна величині напруги:

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma$$

де ε - величина відносного подовження (пружна деформація);

σ - максимальна розтяжна напруга;

E - модуль Юнга або пружності, причому $1/E$ є коефіцієнтом пропорційності.

Величина модуля E для найміцнішої щільно спеченої кераміки з оксидів Al, Mg, Be і SiC лежить в межах $(4-3) \times 10^5$ МПа, для промислових вогнетривів: $(2-1) \times 10^5$ МПа.

Аналогічно виражається і **деформація зсуву**:

$$\gamma = \frac{1}{G} \cdot \tau$$

де: γ - пружна деформація зсуву, або кут зсуву;

G - модуль зсуву;

τ - максимальне напруження зсуву.

Між модулями E і G існує певна залежність, що виражається формулою (де μ - коефіцієнт Пуассона, який встановлює відношення відносних змін товщини до довжини випробуваного зразка при розтягуванні)

$$\mu = \frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta l}{l}}$$

Для більшості керамічних матеріалів значення μ коливається в межах 0,20-0,25, при пластичної деформації - зазвичай $\mu = 0,5$.

3.5. Міцність

Теоретична міцність кристалічних тіл, підрахована за величиною їх міжатомних зв'язків, приблизно дорівнює $(1-10) \cdot 10^4$ МПа, або близько 1/10 величини модуля пружності E . Проте величина реальної міцності керамічних матеріалів значно нижче і коливається в широких межах - від 10 до 10^3 МПа.

Таке зниження міцності обумовлюється наявністю в них значної кількості дефектів кристалічної решітки (домішки, дислокації, границі зерен, порожнечі, включення інших фаз і т.і.). Крім того, на поверхні керамічних матеріалів утворюється деяка кількість мікротріщин (так званих тріщин Гриффітса), які є концентраторами напружень і при накладенні навантаження ростуть і ведуть до повного руйнування матеріалу. Тріщини Гриффітса виникають в процесі утворення керамічного матеріалу. Навколишнє газове середовище, забруднення поверхні тіла та інші фактори викликають швидке виникнення поверхневих мікротріщин і падіння міцності.

Міцність матеріалу оцінюють величинами міцності при стисненні, вигині, скручуванні і розтягуванні. Широко використовуються лише перші дві оцінки міцності. **Межа міцності при стисненні** - це гранична навантага, яку може витримати, не руйнуючись, зразок, віднесена до його площі перетину.

Міцність матеріалу при динамічних впливах навантажень характеризується **ударною в'язкістю**.

Питомаю ударною в'язкістю називається кінетична енергія руйнування, віднесена до одиниці площі поперечного перерізу зразка. Визначають ударну в'язкість при вигині на вертикальному або маятниковому копрі при середній швидкості падіння вантажу близько 5-10 м / с.

Величина ударної в'язкості різних керамічних матеріалів коливається в порівняно невеликих межах ($1,5-3 \text{ кН}\cdot\text{м}/\text{м}^2$) і знаходиться в певній залежності від величини межі міцності при статичному стисненні.

Для оцінки механічних властивостей матеріалу при високих температурах служать: короткочасна міцність при температурах служби матеріалу; температура деформації під постійним навантаженням; пластична деформація - повзучість;

Короткочасна міцність матеріалу при температурах її служби. Дана характеристика необхідна для отримання конкретних величин короткочасної міцності кераміки при передбачуваних температурах її служби. Для цієї мети

можуть бути використані всі перераховані вище методи оцінки короткочасної міцності при температурі 20 °С. При підвищених температурах спостерігається зниження міцності, що обумовлюється ослабленням внутрішньо кристалічних зв'язків за рахунок збільшення коливальних рухів атомів і молекул. При температурах служби, що лежать зазвичай вище 1100-1200 °С, в кераміці виникає пластична деформація і втрачається крихкість. Внаслідок цього сам процес руйнування в залежності від пластичності матеріалу перестає бути короткочасним.

3.6. Температура деформації під навантаженням

При оцінці властивостей конструкційних матеріалів дуже широке застосування отримав спосіб знаходження температури, що викликає певну величину деформації стиснення (або вигину) при постійному навантаженні 0,2 МПа (в США і Англії прийнята навантаження 0,175 МПа). При таких випробуваннях температура піднімається з постійною швидкістю 4-5 °С. Температура деформації вогнетривких матеріалів визначається, перш за все, їх фазовим складом, тобто наявністю тих чи інших кристалічних утворень, характером їх будови - взаємного зрощення, а також кількістю і в'язкістю склоподібної фази, що утворюється при плавленні легкоплавких кристалічних і аморфних фаз. Певне значення має також текстура матеріалу: характер його зернового складу, кількість і розташування пір. У більш щільних виробів за інших рівних умов початкові стадії деформації (початок розм'якшення і 4%-ве стиснення) настають при більш високих температурах.

3.7. Теплофізичні і термічні характеристики

Теплопровідність керамічних матеріалів характеризує ту кількість тепла, яке проходить через матеріал при певному градієнті температур. У

керамічних матеріалах тепло в основному переноситься за рахунок пружних коливань атомів у вузлах кристалічної решітки.

Низькою теплопровідністю характеризуються стекла, які мають некристалічну будову. Теплопровідність матеріалів характеризується коефіцієнтом теплопровідності λ , що виражається в технічних одиницях (Вт/м·К). Тому що теплопровідність знаходиться в прямій залежності від температури, наведені коефіцієнти у довідниках, зазвичай, даються як середні в певному температурному інтервалі.

Теплопровідність матеріалу кристалічної будови сильно зменшується при підвищенні температури. При подальшому підвищенні температур швидкість зниження теплопровідності різко зменшується і залежність теплопровідності від температури носить лінійний характер. Нарешті, при температурі 1500 °С теплопровідність кристалічної кераміки може дещо зростати за рахунок придбання нею прозорості і передачі тепла випромінюванням. При великій величині пір (в кілька міліметрів) теплопровідність може зростати за рахунок передачі тепла конвекцією.

Інший характер теплопровідності мають матеріали, що містять значну кількість склоподібної або аморфної фази. Їх коефіцієнт теплопровідності в міру підвищення температури монотонно зростає за лінійним законом.

Однак при великій величині пористості, особливо коли структура пронизана численними розривами і мікротріщинами, тобто при порушенні суцільності тіла, вирішальна роль в теплопровідності належить не матриці.

Теплоємність матеріалів характеризує кількість тепла, що витрачається при нагріванні 1 кг на 1 °С. Це тепло (або енергія) витрачається на підвищення коливання атомів у вузлах кристалічної решітки (або підвищення енергетичного стану електронів).

Теплоємність сильно зростає з підвищенням температури в інтервалі абсолютного нуля і 0-20 °С. При більш високих температурах теплоємність не залежить від характеру структури кераміки і незначно збільшується в міру підвищення температури, особливо після 1000 °С.

Питома теплоємність багатофазних матеріалів приблизно дорівнює сумі парціальних значень C_p складових фаз:

$$C_p = m_1 \cdot C_{p1} + m_2 \cdot C_{p2} + \dots + m_i \cdot C_{pi}$$

де m_i і C_{pi} - масова частка і питома теплоємність i -го компонента.

Теплоємність є фізичною константою матеріалу, яким не можна керувати за допомогою технологічних параметрів виробництва.

Термічне розширення. Керамічні матеріали, так само як складові їх кристали і склоподібна фаза, при нагріванні розширюються. Розширення це можна зупинити, і при охолодженні матеріал набуває свій первинний об'єм. Ця зміна обсягу зі зміною температури обумовлена збільшенням відстаней між атомами при зростанні амплітуди і ангармонічності їх коливань. Величина термічного розширення окремих кристалів і стекол різна і залежить від їх будови, міцності хімічних зв'язків. В ізотропних кристалічних речовинах, наприклад, з кубічною ґраткою, термічне розширення по всіх осях однаково. В анізотропних кристалах термічне розширення по окремим осях симетрії різне. З підвищенням температури ця різниця в розширенні, як правило, зменшується.

У пористих тілах **температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР)** зазвичай не залежить від величини пористості. Однак утворення тріщин на межі кристалів може змінити величину коефіцієнта розширення. У багатофазовому матеріалі сумарний температурний коефіцієнт лінійного розширення зазвичай не може бути підрахований за адитивністю.

Термічне розширення керамічних матеріалів зазвичай характеризується наступними показниками:

1) середній температурний коефіцієнт лінійного розширення:

$$\alpha_{\text{сеп}} = \frac{L_t - L_{t_0}}{L_{t_0} \cdot (t - t_0)}$$

2) істинний температурний коефіцієнт лінійного розширення:

$$\alpha_i = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dt}$$

3) термічне розширення, % ,

$$\frac{L_t - L_{t_0}}{L_{t_0}} \cdot 100\%$$

де L_{t_0} - початкова довжина зразка при 0 °С або кімнатній температурі;

L_t - довжина зразка при температурі вимірювання;

dL/dt - похідна довжини по температурі.

Величину термічного розширення в інтервалі від 0 °С до заданої температури в процентах розраховують за формулою: $\alpha \cdot t \cdot 100\%$.

Температурний коефіцієнт об'ємного розширення характеризує тривимірне розширення матеріалу:

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0 \cdot (T - T_0)}$$

де: V - об'єм зразка після нагрівання до температури T °С;

V_0 - початковий обсяг зразка при 0 °С.

Вогнетривкістю називають здатність матеріалу протистояти, не розплавляючись, впливу високих температур.

Вогнетривкість визначають на зразку форми усіченої піраміди-конуса висотою 30 мм, що нагрівається з заданою швидкістю. Під впливом високих температур матеріал зразка поступово розм'якшується, і в міру зниження в'язкості за рахунок утворення в ньому розплаву вершина конуса під дією власної ваги схиляється до основи. Температуру, що відповідає моменту падіння конуса, приймають за вогнетривкість, або за температуру умовного «плавлення», або розплавлення матеріалу .

За вогнетривкості або температури розплавлення все керамічні матеріали можна поділити на чотири групи:

- 1) легкоплавкі, (розплавляються при температурі не нижче 1350 °С);
- 2) тугоплавкі, (розплавляються при температурі не нижче 1580 °С);

- 3) вогнетривкі з вогнетривкістю в межах 1580-2000 °С;
- 4) високовогнетривкі матеріали з вогнетривкістю або температурою плавлення вище 2000 °С.

Термостійкість - складна властивість, залежна від багатьох фізико-хімічних характеристик матеріалу. Різні методи оцінки термічної стійкості ґрунтуються на певному ступені руйнування випробуваного виробу або втрати його міцності в результаті чергування нагрівання до тієї чи іншої температури і охолодження у воді або на повітрі.

Під **хімічною стійкістю** слід розуміти здатність керамічного матеріалу протистояти руйнівній дії рідкої, твердої або газоподібної агресивної речовини.

3.8. Методи визначення межі вогнестійкості конструкції

Межа вогнестійкості конструкції є одним з характеристичних показників опірності будівельних конструкцій в умовах пожежі. Згідно ДСТУ Б В.1.1-4 межа вогнестійкості конструкції - це показник вогнестійкості конструкції, який визначається часом від початку вогневого випробування за стандартним температурним режимом до настання одного з нормованих для даної конструкції граничних станів з вогнестійкості.

Основні види граничних станів будівельних конструкцій:

- за ознакою втрати несучої здатності (R);
- за ознакою втрати цілісності (E);
- за ознакою втрати теплоізолювальної здатності (I);
- за ознакою втрати теплоізолювальної здатності за величиною щільності теплового випромінювання (W);
- за ознакою втрати димо-газонепроникності (S).

Будівельні конструкції в залежності від нормованих граничних станів з вогнестійкості і меж вогнестійкості діляться на класи вогнестійкості. Позначення класів вогнестійкості будівельних конструкцій складається з

умовних літерних позначень граничних станів і числа, відповідного нормованій межі вогнестійкості (у хвиликах), обраного з ряду: 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 240; 360.

Наприклад:

Клас вогнестійкості R120 позначає, що за ознакою втрати несучої здатності конструкції значення межі вогнестійкості має бути не менше 120 хвилин і не перевищувати 150 хвилин.

Клас вогнестійкості REI 150 означає, що за ознаками втрати несучої здатності, втрати цілісності і теплоізолювальної здатності значення межі вогнестійкості має бути не менше 150 хв і не перевищувати 180 хв незалежно від того, яке з цих трьох граничних станів настане раніше.

Основним показником вогнестійкості для нормування меж вогнестійкості несучих сталевих конструкцій (колон, балок, ферм, арок і рам) є показник втрати несучої здатності конструкцій і вузлів R. Межі вогнестійкості більшості незахищених сталевих конструкцій надзвичайно малі і знаходяться в межах 10-15 хв. Винятком є сталеві колони масивного суцільного перетину, у яких клас вогнестійкості без систем вогнезахисних покриттів може досягати R30 - R45, але застосування таких конструкцій на практиці вкрай обмежена.

Швидка втрата під час пожежі несучої здатності незахищених сталевих конструкцій обумовлена великими значеннями коефіцієнта теплопровідності (κ) і малими значеннями теплоємності при постійному тиску (C_p), що веде до більших значень температуропроводності стали (χ), яка характеризує швидкість поширення температури всередині сталевій конструкції при певній щільності стали (ρ).

$$\chi = \frac{\kappa}{C_p \cdot \rho}$$

Висока теплопровідність стали практично не викликає температурного градієнта всередині конструкції, що призводить до швидкого досягнення

критичних температур прогріву сталевих конструкцій. При цьому відбувається зниження міцності (несучих) характеристик сталевих елементів до величин, при яких конструкція стає нездатною витримувати прикладену до неї зовнішнє навантаження. В результаті настає граничний стан сталевій конструкції за ознакою втрати несучої здатності (R).

Стандартний температурний режим - номінальна температурно-часова залежність, певна в ДСТУ Б В.1.1-4, для представлення моделі розвинутого пожежі в приміщенні. Стандартний температурний режим визначається за формулою:

$$\Theta_g = 20 + 345 \lg(8t + 1)$$

де Θ_g (°C) - температура середовища поблизу конструкцій;

t (хв) - час розвитку пожежі.

Температурний режим зовнішньої пожежі - номінальна температурно-часова залежність, що застосовується для зовнішніх поверхонь зовнішніх стін, які можуть піддаватися впливу пожежі з різних частин фасаду, безпосередньо з приміщення з очікуваною пожежею або приміщення, розташованого нижче або суміжно з розглянутою зовнішньою стіною. Температурний режим зовнішнього пожежі визначають за формулою:

$$\Theta_g = 660(1 - 0.687e^{-0.32t} - 0.313e^{-3.8t}) + 20$$

Температурний режим пожежі вуглеводнів - номінальна температурно-часова залежність для подання впливів пожеж вуглеводневих пожежних навантажень. Вуглеводневий температурний режим описується формулою:

$$\Theta_g = 1080 (1 - 0,325 e^{-0,167t} - 0,675 e^{-2,5t}) + 20$$

Якщо національні норми не встановлюють інших вимог при проведенні випробувань сталевих конструкцій з визначення межі вогнестійкості, то в якості розрахункового приймається «стандартний пожежа».

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Охарактеризувати основні фізико-механічні властивості захисних покриттів.
2. Чому при розробці захисних покриттів необхідно досліджувати експериментальні склади покриттів на стандартних зразках?
3. Пояснити взаємозв'язок пористості, щільності та міцності захисних покриттів
4. Пояснити взаємозв'язок фізико-механічних властивостей покриттів та їх вогнестійкості.
5. Чому при експлуатації вогнезахисних покриттів важливі також їх теплофізичні і термічні характеристики

4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Як правило, захисні покриття мають гетерофазний багатокомпонентний склад для підвищення адгезії покриття до основи і забезпечення високих фізико-механічних характеристик, що підвищують термін служби і надійність покриттів в процесі їх експлуатації.

Чим більше фаз в композиції, тим більше варіантів їх взаємодії в процесі експлуатації покриттів. У зв'язку з цим виникає необхідність контролю зміни фазового складу покриття як в процесі виготовлення композиції - прекурсора покриттів, так і в процесі нанесення і служби. З огляду на те, що, в основному, покриття мають малу товщину і міцно пов'язані з основою, їх досить складно вивчати. Наприклад, фазовий склад можна найбільш легко і швидко вивчити петрографічним методом, однак для цього потрібно підготувати шліфи (тонкі пластинки матеріалу для дослідження в світлі, що проходить) або хоча б аншліфи (поліровані зразки для дослідження в відбитому світлі). Приготування шліфів і аншліфів пов'язано з механічною і тепловою обробкою покриттів, тому поверхня покриттів, що мають високу пористість і низьку міцність, як правило, якісно обробити не вдається.

З іншого боку, можна аналізувати фазовий склад імерсійним способом, однак і цей метод не завжди підходить для аналізу, особливо якщо покриття дуже міцно зчеплене з основою за рахунок утворення міцної сполуки на поверхні контакту.

Таким чином, вибір методу дослідження покриття залежить від способу його нанесення на основу, товщини, пористості і міцності.

Необхідно також враховувати, що кожен метод фізико-хімічного аналізу має свої межі вимірювань, тому для отримання повної картини потрібно аналізувати матеріал покриттів декількома методами аналізу. Якщо з якої-небудь причини результати аналізу не узгоджуються, причини цього неузгодження з'ясовуються шляхом використання додаткових методів фізико-хімічного аналізу. Найбільш часто для аналізу покриттів застосовують мікроскопічний (петрографічний) метод аналізу (із застосуванням поляризаційного оптичного мікроскопа), рентгенофазовий метод (прилад - рентгенівський дифрактометр), інфрачервону спектроскопію (прилад - інфрачервоний спектрометр), диференційно-термічний метод (прилад - дериватограф системи Паулік - Паулік - Ердей) і, в разі необхідності, електронну мікроскопію (яка просвічує або сканує).

Інфрачервона спектроскопія дозволяє визначити не тільки загальний фазовий склад матеріалу покриття, але зафіксувати процеси старіння покриття в службі (по утворенню нових фаз або зі зміни співвідношення наявних фаз). Кристалічну основу покриття можна досить надійно вивчити рентгенофазовим і петрографічним методами аналізу, розподіл гранул, кристалів і пор за розмірами - петрографічним методом і за допомогою електронної мікроскопії. Основну інформацію про зміни, що відбуваються в покриттях в процесі експлуатації (особливо при підвищених температурах) дає диференційно-термічний метод аналізу.

Таким чином, всебічне вивчення процесів нанесення і закріплення покриття на підкладці, а також його поведінки і старіння в службі дозволяє отримати найбільш повну інформацію про процеси, що відбуваються в

процесі синтезу і служби покриття, покращувати його фізико-механічні характеристики, розробляти нові склади покриттів або знаходити їм нові області застосування.

4.1. Петрографічний метод аналізу

Петрографічний метод аналізу заснований на дослідженні інтерференційної картини, яка створюється при проходженні пучка світла в імерсійному препараті або шліфі через систему ніколів, які поляризують світло в поляризаційному мікроскопі. Схема поляризаційного мікроскопа приведена на рис.4.1.

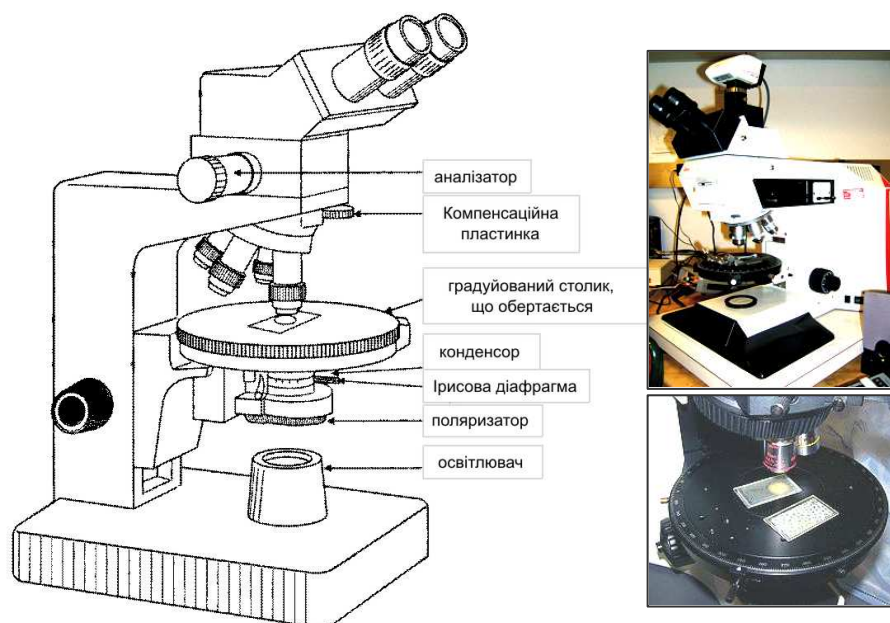


Рис.4.1. – Схема поляризаційного мікроскопа

Зразки для досліджень готують у вигляді імерсійних препаратів, шліфів або аншліфів.

Імерсійні препарати готують наступним чином. На предметне скло наносять невелику кількість подрібненого покриття, накривають його покривним склом (рис.4.2) і вносять краплю імерсійної рідини, показник заломлення якої приблизно відповідає порошку. У схрещених ніколях (тобто

при включеному аналізаторі) поле під об'єктивом затінюється. При повороті предметного столика ізотропні частки порошку (тобто ті, у яких оптичні властивості однакові по різних осях кристалів) залишаються темними. Анізотропні частки або кристали періодично спалахують і гаснуть при повороті предметного столика, що свідчить про різні оптичні властивості по осях кристалів.



Рис.4.2 – Загальний вигляд предметних (а) і покривних (б) стекол

Для порівняння показників заломлення кристала і імерсійної рідини використовують явище Бекке (смужка Бекке). У імерсійному препараті по краях кристала спостерігається тонка світла смужка, яку добре видно в момент точного наведення оптичної системи мікроскопа на фокус. Смужка Бекке завжди виникає на межі поділу двох фаз з різними показниками заломлення. При піднятті тубуса мікроскопа смужка Бекке зміщується в бік речовини з більш великим показником заломлення.

Чим більше відрізняється показник заломлення частинки від світлозаломлення імерсії тим яскравіше і ширше смужка Беке. Показник заломлення частинок порошку визначають підбором імерсійної рідини до тих пір, поки границь зерен буде практично не видно. Точність показника заломлення імерсійним методом становить 0,003 одиниці.

Шліфи досліджуваного матеріалу готують наступним чином. Від матеріалу відрізають тонку пластинку (товщиною 2-3 мм). Платівку протрують в кислотах і промивають водою. Для зміцнення пластинку проварюють в канадському бальзамі, який при охолодженні твердне і тим

самим зміцнює тонку пластинку матеріалу. Поверхню просоченої пластинки шліфують і полірують до тих пір, поки товщина її не зменшиться до 1-1,5 мм. Отриману платівку наклеюють за допомогою розплавленого канадського бальзаму на предметне скло і вивчають під мікроскопом в прохідному поляризованому світлі. Якщо показник заломлення зерен матеріалу вище, ніж у канадського бальзаму, то зерна візуально здаватимуться виступаючими над поверхнею шліфа. Якщо показник заломлення зерен буде менше, ніж у канадського бальзаму, зерна будуть візуально заглиблені нижче поверхні шліфа. При повороті предметного столика при включеному аналізаторі анізотропні зерна і кристали будуть періодично спалахувати і згасати, а ізотропні зерна - залишатися темними. Загальний вигляд шліфів під мікроскопом наведено на рис.4.3.

Розмір зерен і пор визначають, використовуючи спеціальний окуляр з масштабною лінійкою. Загальне збільшення обчислюють множенням збільшення об'єктива та окуляра. Для визначення реального розміру зерен користуються спеціальною таблицею перерахунку поділів лінійки в міліметри в залежності від збільшення об'єктива.

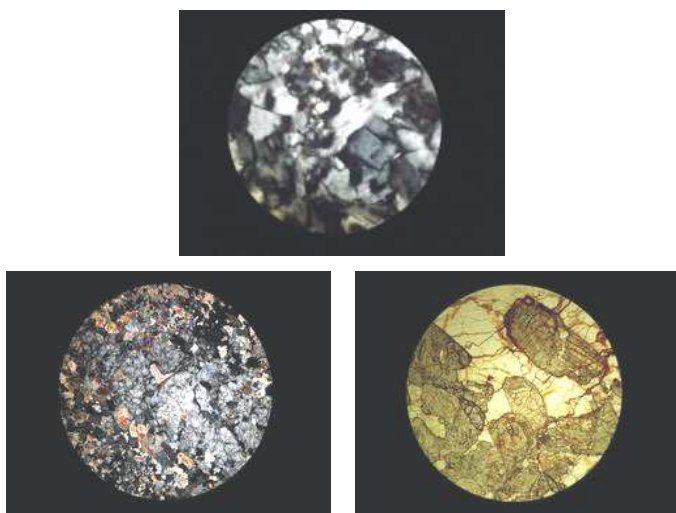


Рис.4.3 – Шліфи гірських порід під мікроскопом в схрещених ніколях

4.2. Дослідження матеріалу покриття рентгенофазовим методом аналізу (РФА)

РФА заснований на отриманні та аналізі дифракційної картини, що виникає в результаті інтерференції рентгенівських променів, розсіяних електронами атомів які опромінюються.

Дифракційна картина визначається:

- ✓ Атомною структурою об'єкта,
- ✓ Електронною структурою об'єкта,
- ✓ Характеристикою рентгенівського випромінювання,
- ✓ Способом реєстрації дифракційної картини.

Для отримання дифракційної картини використовують рентгенівські дифрактометри (ДРОН) (рис.4.4). Якість зйомки дифрактограм залежить від налаштувань приладу і від рівня професіоналізму фахівця, який працює на цьому приладі.

Розрізняють якісний, кількісний і напівкількісний методи рентгенівського аналізу. Кількісний (рентгеноструктурний) метод дозволяє однозначно ідентифікувати кристалічну фазу, визначити в масових відсотках її кількість, розрахувати параметри решітки кристалів цієї фази, однак це можливо, тільки якщо дана фаза має високу ступінь кристалічності.



Рис. 4.4 – Загальний вигляд рентгенівських дифрактометрів

Дифракційна картина у вигляді дифрактограми складається з набору дифракційних максимумів різної інтенсивності (рис.4.5). Розшифровка

дифрактограм виконується за допомогою рентгенографічної картотеки (ISTM). Так як склад покриттів, в основному, поліфазний, дифрактограма є сумарною кривою дифрактограм, що відповідають кожній кристалічній фазі, яка присутня в досліджуваному зразку. У зв'язку з цим на дифрактограмі часто спостерігається накладення деяких піків один на інший. Для того, щоб впевнено ідентифікувати кристалічну фазу, потрібно знайти її характеристичний дифракційний максимум (має 100% - ву інтенсивність) в картотеці, а потім - на дифрактограмі.

Якщо характеристичний максимум не накладається на пік, відповідний іншій фазі, а решта піків також присутні на дифрактограмі, хоча і накладаються на інші піки, можна з упевненістю ідентифікувати цю кристалічну фазу. Якщо дифракційні максимуми кристалічної фази різної інтенсивності присутні, а характеристичного немає, то неможна стверджувати що ця фаза в зразку присутня.

Для вивчення впливу технологічних параметрів на фазовий склад одержуваного покриття використовують, найчастіше напівкількісний метод аналізу: знімаються дифрактограми зразків, отриманих при варіюванні технологічних параметрів, в одному режимі зйомки, і оцінюється інтенсивність характеристичних максимумів кожної фази, яка присутня в матеріалі, в відносних одиницях. Крім того, за формою дифракційних максимумів можна зробити висновок про ступінь кристалічності кожної фази, яка визначається як відношення інтенсивності піку до його напівширини (тобто ширині на середині висоти піка). Чим ширше піки, тим менш досконала структура кристалів цієї фази, тим менше ступінь її кристалічності.

Наявність в зразку рентгеноаморфної фази супроводжується на дифрактограмі записом гало (рис.4.5).

Рентгеноаморфна частина - це склоподібна фаза, в якій можлива присутність кріпнокристалічної фази (наночастинок кристалічної фази з низьким ступенем кристалічності).

Ідентифікувати рентгенографічно кріптофазу не представляється можливим, тому для цього застосовують інші методи фізико-хімічного аналізу: інфрачервону спектроскопію, мікроскопічний метод і ін.

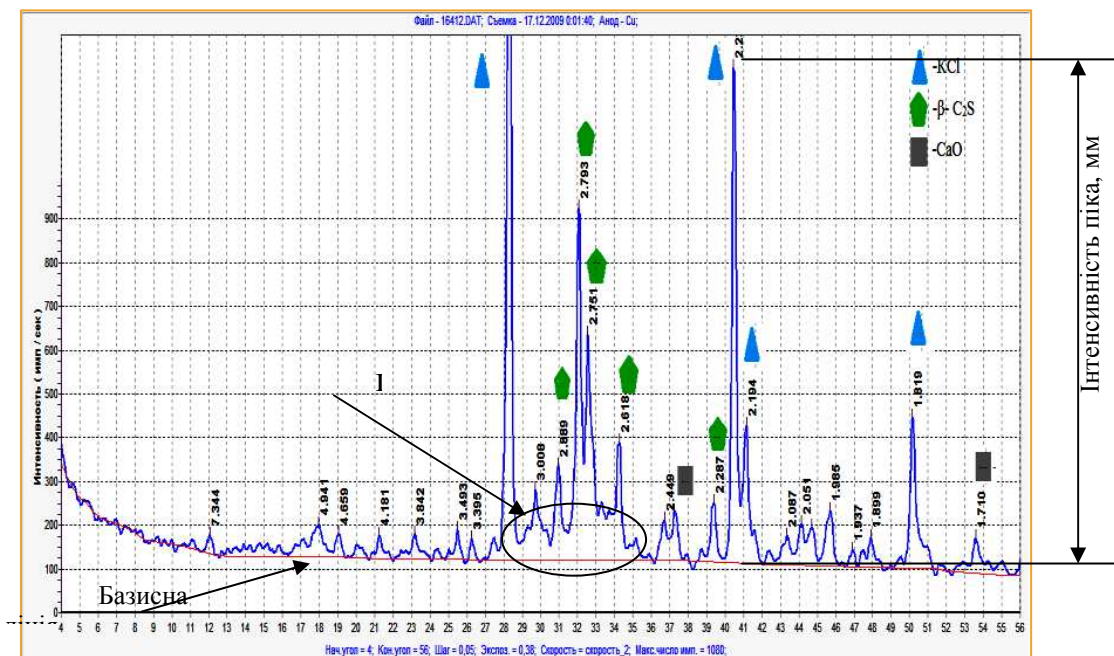


Рис.4.5 – Загальний вигляд дифрактограми кристалічного матеріалу

4.3 Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) являє собою один з новітніх фізичних методів кількісного і якісного аналізу. Цей метод дозволяє отримувати досить повну інформацію про будову і склад як органічних, так і неорганічних речовин, кристалічних або аморфних.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС) - метод фізико-хімічного аналізу речовин, заснований на здатності молекул речовини поглинати або відбивати інфрачервоне випромінювання. Виконується аналіз на спеціальних приладах - інфрачервоних спектрометрах (UR-20, ІКС-29, інфрачервоних Фур'є-спектрометрах Tensor і ін.) (рис.4.6).

На кювету з досліджуваним порошком, ретельно змішаним з монокристалічним KBr (еталоном) за допомогою системи дзеркал подається пучок світла в інфрачервоному діапазоні. За допомогою спеціального

пристрою поглинання ІЧ-випромінювання молекулами речовини в кюветі записується у вигляді сумарного графіка - інфрачервоного спектра, який є підсумковою кривою смуг поглинання коливання всіх зв'язків в молекулах речовини.

При пропусненні інфрачервоного випромінювання через речовину відбувається збудження коливальних рухів молекул або їх окремих фрагментів. При цьому спостерігається ослаблення інтенсивності світла, що пройшло через зразок. Однак поглинання відбувається не в усьому спектрі падаючого випромінювання, а лише при тих довжинах хвиль, енергія яких відповідає енергії збудження коливань в досліджуваних молекулах. Отже, довжини хвиль (або частоти), при яких спостерігається максимальне поглинання ІЧ-випромінювання, можуть свідчити про наявність в молекулах зразка тих чи інших функціональних груп та інших фрагментів, що широко використовується в різних областях хімії для встановлення структури сполук (рис 4.7).

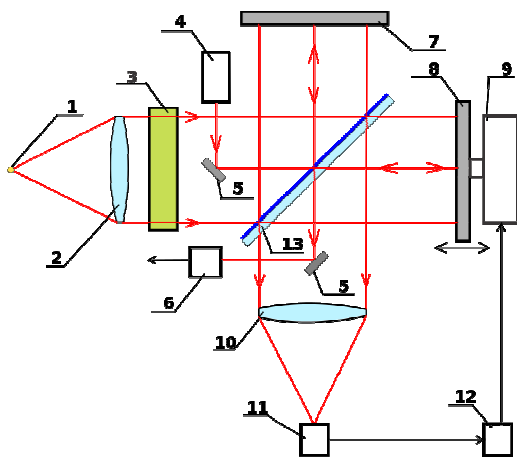


Рис.4.6 - Загальний вигляд і схема оптичного Фур'є-спектрометра:

- 1 - джерело білого світла або досліджуваний джерело; 2 - Лінза коліматора;
- 3 - кювета з досліджуваною речовиною; 4 - Опорний (еталонний) лазер;
- 5 - допоміжні дзеркала опорного пучка від лазера; 6 - фотоприймач опорного пучка; 7 - нерухоме дзеркало; 8 - рухливе дзеркало;
- 9 - механічний привід рухомого дзеркала; 10 - об'єктив фотоприймача;
- 11 - фотоприймач; 12 - комп'ютер що керує і обробляє інтерферограму;
- 13 - світлоділільна пластина.

Для отримання спектрів твердих речовин їх потрібно подрібнити в дрібний порошок і диспергувати в матриці. В якості матриці зазвичай використовується бромід калію: в кількості 200-300 мг він змішується зі зразком (1-2 мг), розтирається (для отримання якісних спектрів бажано, щоб розмір часток не перевищував довжини хвилі випромінювання), вакуумують для видалення води і пресується ручним гідравлічним пресом (зазвичай потужністю 15 або 25т) в невелику таблетку діаметром 13 мм і товщиною 1 мм. Перед використанням бромід калію потрібно прогрівати до 40 °С для того, щоб на ньому не конденсувалась вода, яка навіть в мінімальній кількості проявляється в спектрі у вигляді смуг при 3450 і 1640 cm^{-1} . Перевагою такого прийому є те, що бромід калію не поглинає в області вище 400 cm^{-1} .

До теперішнього часу вивчені і систематизовані інфрачервоні спектри більш ніж 20000 сполук, що істотно полегшує практичне проведення аналізу. Для отримання перших орієнтовних даних часто користуються так званою картою Колтупа, на якій вказані спектральні області багатьох характеристичних частот. Для остаточних висновків зазвичай потрібно більш ретельний аналіз спектра. Іноді завдання якісного аналізу може бути вирішено простим зіставленням спектра відомої сполуки і аналізованої речовини (рис.4.7).

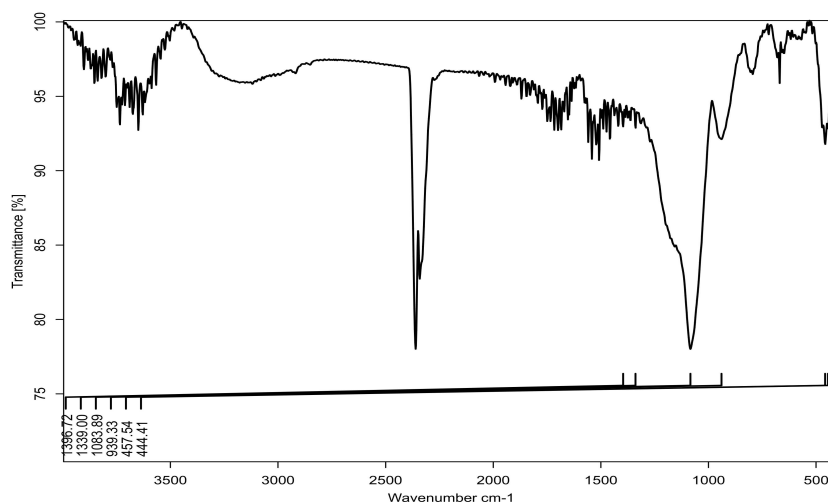


Рис.4.7 – Загальний вигляд інфрачервоного спектра

Кількісний аналіз по інфрачервоним спектрам заснований на застосуванні закону Бугера-Ламберта-Бера (рис.4.8).

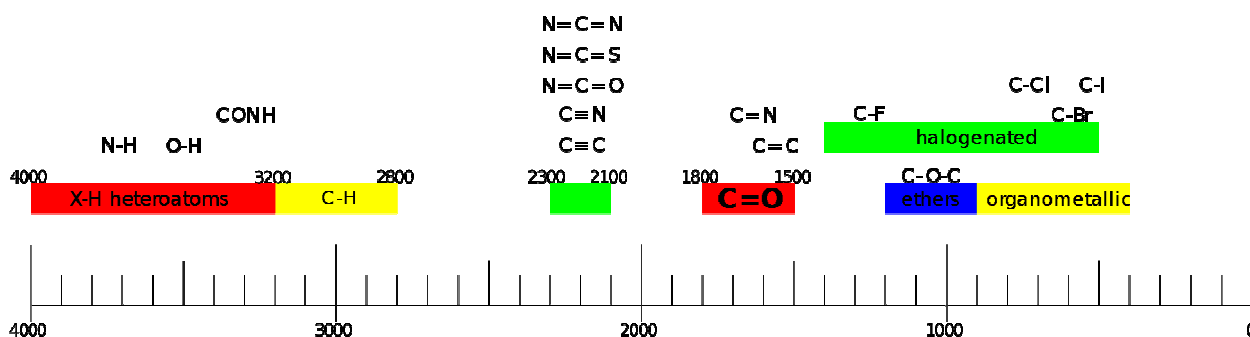


Рис.4.8 – Розподіл смуг поглинання коливання зв'язків на ІЧ-спектрах органічних речовин

Застосування ІЧ-спектроскопії частіше виявляється більш корисним в якості додаткового методу при проведенні ідентифікації чистих речовин після хроматографічного розділення складних сумішей на складові компоненти або після проведення хімічного, спектрального або рентгенофазового методів аналізу. Інфрачервоний спектр складається з набору смуг поглинання коливання зв'язків всіх молекул, що входять до складу досліджуваного матеріалу. ІЧ-спектр більш точно характеризує речовину, ніж температура плавлення, показник заломлення або щільність. При цьому зовсім не обов'язково мати зразок відомого складу для порівняння з досліджуваним зразком, а досить зіставити отриманий спектр з опублікованими кривими поглинання.

4.4 Диференційно-термічний метод аналізу покриттів (ДТА)

Метод ДТА дозволяє вивчати процеси, які протікають в зразку при нагріванні. Для цього зразок точного навішування поміщають в спеціальну ємність (чашу) печі дериватографа, до якої підключена термопара, і починають її нагрівати з контрольованою швидкістю (рис.4.9 і 4.10).



Рис.4.9. Загальний вигляд дериватографа Q-1500

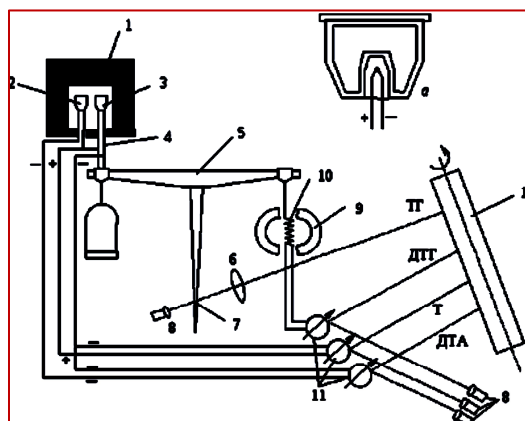


Рис.4.10. - Принципова схема дериватографа ОД-103 з фотореєстрацією даних :
 1 – електрод, 2 – тигель для інертної речовини, 3 – тигель для зразка, 4 – тримач для зразка з термопарою, 5 – коромисло ваг, 6 – лінза, 7 - оптична щілина, 8 – постійний магніт, 10 – котушка, 11 – гальванометри з відбивачами світлового променя, 12 – обертовий барабан з фотоапаратом.
 а – тигель для зразка з термопарою.

Беручи до уваги, що всі хімічні реакції протікають з виділенням або поглинанням тепла, в момент зміни температури зразка на кривій температури буде спостерігатися злам або сходинок. Такий запис використовувався в приладах Курнакова.

Для більш точного фіксування температури і теплового ефекту реакції використовується зразок порівняння (еталон), абсолютно інертний в досліджуваній області температур. Найбільш часто для цих цілей

використовують тонко подрібнений плавлений корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Еталон в тиглі поміщають в іншу піч дериватографа, до якої підключена термопара і з'єднана з першою термопарою (система Паулік – Паулік – Ердей). За допомогою спеціального пристрою теплові і масові зміни в зразку записуються на термограмі у вигляді кривих:

- 1) ТГ - зміна маси зразка при нагріванні;
- 2) ДТГ - швидкість зміни маси зразка при нагріванні (перша похідна кривої ТГ)
- 3) ДТА - швидкість зміни температури зразка при нагріванні (тепловий ефект нагрівання зразка).

Криві записуються на градувальний папір у вигляді дериватограми (термограми) (рис.4.10).

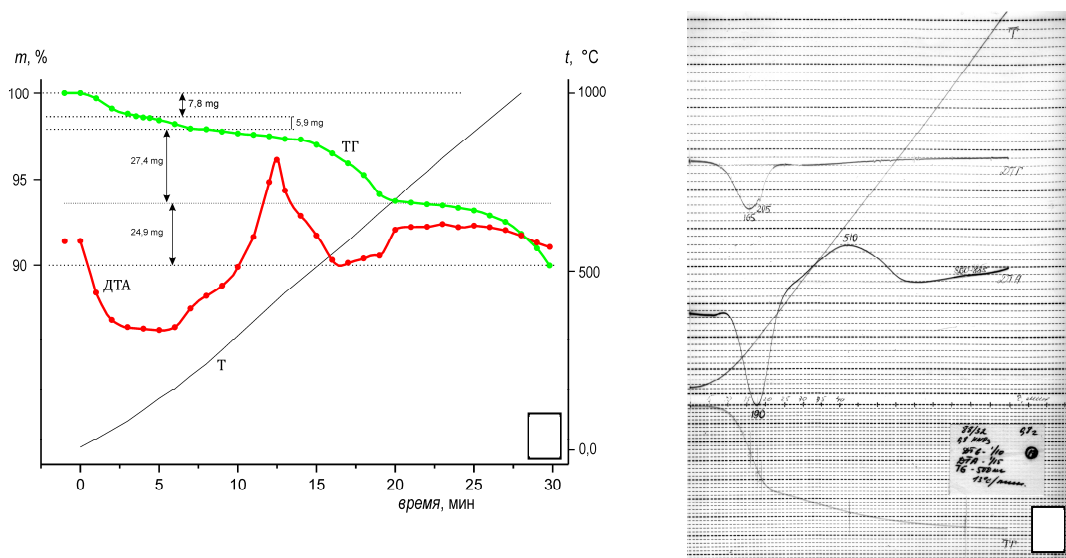


Рис.4.11 – Термограмми, отримані на приладах Q-1500 (а) і ОД-103 (б)

При нагріванні речовина зазнає ряд змін: фізичних (дегідратація, плавлення, кипіння, кристалізація, модифікаційні перетворення і т.д.) і хімічних (окислення, термодеструкція, термоокислювальна деструкція, відновлення, реакції приєднання, заміщення і т.д.). На кривих ДТА ці процеси супроводжуються утворенням екзо- і ендотермічних ефектів, що протікають з виділенням або поглинанням тепла відповідно. Температура ефекту показує, при якій температурі починається процес, причому в точці

піку цей процес має максимальну швидкість. Глибина і площа ефекту дають інформацію про те, наскільки активно цей процес протікає.

Іноді у вузькому температурному інтервалі протікає кілька реакцій. На кривій ДТА при цьому буде формуватися один підсумувальний глибокий ефект. Про кількість реакцій, що протікають в цьому температурному інтервалі, дає уявлення ДТГ-крива (при аналізі термограм на приладі ОД-103) або друга похідна $T - \text{ДДТА}$, якщо термограма отримана на приладі Q-1500.

Спільний аналіз ефектів на ДТА- і ТГ-кривих дозволяє достатньо легко ідентифікувати процеси, що відбуваються в речовині при нагріванні. Наприклад: ендоефект без втрат маси може супроводжувати процеси плавлення речовини або модифікаційний перехід. Ендоефект з втратою маси може супроводжувати дегідратацію, термодеструкцію, екзотермічний ефект без зміни маси - кристалізацію або аморфізацію, екзоефект з втратою маси - термоокислювальну деструкцію, а екзоефект зі збільшенням маси - окислення і т.д.

В результаті аналізу термограм можна встановити, наявність і кількість процесів, що протікають в покритті при його формуванні або експлуатації. Аналізуючи зміни маси при нагріванні зразка покриттів можна зробити висновок про його ступеня стійкості до дії відкритого вогню. Виходячи з отриманої інформації можна коригувати склад покриття, що розробляється, з метою поліпшення його експлуатаційних характеристик.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Пояснити мету використання фізико-хімічних методів аналізу захисних покриттів.
2. В чому полягає сутність рентгенофазового аналізу покриттів?
3. Пояснити взаємозв'язок рентгенофазового та мікроскопічного методів аналізу покриттів
4. Пояснити взаємозв'язок інфрачервоної спектроскопії та диференційно-термічного методів аналізу
5. В чому полягає імерсійний метод аналізу захисних покриттів?

5. ВОГНЕЗАХИСТ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Способи та засоби вогнезахисту сталевих конструкцій визначаються при складанні проекту проведення вогнезахисних робіт з урахуванням основних чинників:

- клас вогнестійкості конструкцій відповідно до ступеня вогнестійкості будівлі;
- розраховані коефіцієнти перетину конструкцій (профільні або коробчасті);
- розраховані критичні температури сталевих елементів;
- умови експлуатації вогнезахисного матеріалу.

Незахищені сталеві конструкції в залежності від товщини елементів перетину і величин діючих напружень мають межа вогнестійкості від 0,1 до 0,3 год. Відповідно до протипожежних норм проектування будівель і споруд, основні будівельні конструкції, в тому числі виконані зі сталі, повинні мати межу вогнестійкості від 0,25 до 2,5 год.

Для підвищення меж вогнестійкості сталевих конструкцій до нормованих значень в даний час застосовуються такі **способи вогнезахисту** (табл.5.1):

- бетонування;
- вогнезахисні облицювання;
- вогнезахисні покриття;
- вогнезахисні покриття, які спучуються.

Бетонування виконується шляхом нанесення на поверхню сталевих конструкцій шару бетону або шляхом укладення сталевих стрижнів з прокатних профілів складного перерізу в монолітну бетонну оболонку.

Вогнезахисне облицювання виконується із застосуванням плитних, листових і штучних виробів.

Вогнезахисні покриття наносяться на поверхню сталевих конструкцій механізованими способами (набризком, торкретуванням) або вручну.

Вогнезахисні властивості покриттів, які спучуються, проявляються за рахунок збільшення їх товщини і зміни теплофізичних властивостей при інтенсивному тепловому впливі.

Таблиця 5.1

№ п. п.	Спосіб вогнезахисту	Об'ємна маса, кг/м ³	Коеф теплопровідності, Вт/м × град	Товщина вогнезахисту мм, при необхідних межах вогнестійкості, год.					
				0,75	1	1,5	2	2,5	
1	Бетонування	2500	0,98	-	-	-	50	60	
2	Вогнезахисне облицювання	Цегла	1800	0,71	65*	65*	65*	65	120
		Гипсокартонні листи	850	0,42	16	16	32	32	-
3	Вогнезахисні покриття	Цементно-піщана штукатурка	1800	0,13	25	30	40	50	60
		Перлітова штукатурка	500	0,108	15	20	30	40	50
		Фосфатне покриття ОФП-ММ	300	0,08	15	20	30	40	45
4	Вогнезахисні покриття, що спучуються	ВІМ-2	1450	-	4	-	-	-	-

* Товщина вогнезахисту визначається конструктивними особливостями облицювання

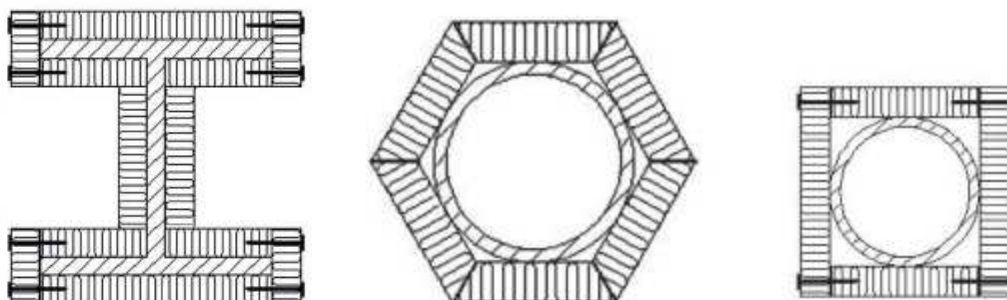


Рис.5.1 – Схема нанесення захисних покриттів по металевих конструкціях різної форми

Область застосування різних способів вогнезахисту визначається з урахуванням:

- величини необхідної межі вогнестійкості;
- типу конструкції, що захищається і орієнтації поверхонь, що захищаються, в просторі (колони, стійки, ригелі, балки, зв'язки);
- виду навантаження, що діє на конструкцію (статична, динамічна; важкий, середній, легкий режим);
- температурно-вологісних умов експлуатації і виробництва робіт з вогнезахисту;
- ступеня агресивності навколишнього середовища по відношенню до вогнезахисту і матеріалу конструкції, а також ступеня агресивності матеріалу вогнезахисту по відношенню до сталі;
- збільшення навантаження на конструкцію за рахунок ваги вогнезахисту;
- моменту монтажу вогнезахисту (під час зведення будівлі або його реконструкції);
- естетичних вимог до конструкцій.

Орієнтовні області застосування різних способів вогнезахисту залежно від їх властивостей і з урахуванням перерахованих вище обставин наведені в табл. 5.2. Вибір оптимального способу вогнезахисту проводиться на основі техніко-економічних розрахунків.

Таблиця 5.2

Спосіб вогнезахисту		Межа вогнестійкості, год	Конструкції						Температурно-вологісні умови під час:				Естетичні якості	Агресивність по відношенню до конструкцій	Стійкість до динамічних навантажень	Спосіб нанесення	
			Колони		Ригелі		Зв'язки		атмосферостійкість	нанесення	твердненні	при експлуатації					
			суцільні	наскрізні	суцільні	наскрізні	суцільні	наскрізні		$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$	$t, ^\circ\text{C}$					$\varphi, \%$
Бетонування	Важкий бетон	5	+	+	+	+	-	-	+	≥ 5	≥ 5	≤ 50	без обмеж	-	+	+	Вручну
Вогнезахисне облицювання	Цегла	5	+	+	-	-	-	-	+	≥ 5	≥ 5	без обмеж	без обмеж	-	-	+	Вручну
	Гіпсокартонні листи	1-2	+	+	+	+			-	без обмеж	-	≥ 5	≤ 60	+	-	-	Вручну
Вогнезахисні покриття	Цементно-піщана штукатурка	3	+	+	+	+	+	+	+	≥ 5	≥ 5	≥ 5	≥ 60		+	+	Механізований, вручну
	Перлітова штукатурка	5-3	+	+	+	+	+	+		≥ 5	≥ 10	≥ 5	≥ 60	-	+	+	То же
	Фосфатне покриття ОФП-ММ	0,5-3	+	-	+	-	+	-	-	-	5- 100	≥ 5	≥ 80		+		Механізований
Вогнезахисне покриття, що спучується	Покриття ВПМ-2, що спучується	0,75	+	+	+	+	+	+		≥ 10		≥ 60	≥ 10	+	+		Механізований, вручну

5.1. Вогнезахисне облицювання

Для виконання вогнезахисного облицювання рекомендується застосовувати:

- цеглу і камені керамічні по ГОСТ 530-80;
- цеглу і камені керамічні лицьові по ГОСТ 7484-78;
- цеглу і камені силікатні по ГОСТ 379-79.

Для вогнезахисного облицювання необхідно застосовувати цеглу марки не нижче М75. Для цегляної кладки рекомендується застосовувати цементно-піщаний розчин марки не нижче М50. В якості в'язучого слід застосовувати портландцемент, шлакопортландцемент і швидко тужавільний портландцемент марок не нижче М400. Для армування цегляної кладки слід застосовувати сталь гарячекатану гладку класу А-1 і періодичного профілю класу А-II (ГОСТ 5781-75); дріт звичайний арматурний холодно тягнутий класу В-1 (ГОСТ-6727-80).

Виконання вогнезахисного облицювання з пустотілої і щілиноподібної цегли допускається тільки в 1/2 цегли (120 мм). Облицювання суцільних і наскрізних колон цегляною кладкою може бути виконано по периметру перетину і по контуру поверхні, що захищається. Цегляну кладку вогнезахисного облицювання рекомендується виконувати з однорядною (ланцюговою) перев'язкою швів при відстані між вертикальними швами не менше 1/4 цегли (65 мм). Горизонтальні і вертикальні шви цегляної кладки вогнезахисного облицювання повинні бути ретельно заповнені розчином з наступною обробкою їх зовні під розшивку. Товщина горизонтальних і вертикальних швів не повинна перевищувати 10 мм.

5.2. Вогнезахисне облицювання з полегшених гіпсокартонних листів

Вогнезахисні плити і листові волокнисті матеріали являють собою конструктивні методи, вогнезахисна дія яких полягає в теплофізичних

властивостях використовуваного матеріалу. Клас вогнестійкості сталевих конструкцій, що досягається при застосуванні вогнезахисних плит, може становити до R300.

Вогнезахисна ефективність таких матеріалів визначається візуально на підставі двох основних параметрів: відповідність товщини даним Сертифікату відповідності та збереження цілісності захисної конструкції на всіх етапах: прийманні, зберіганні, монтажі, експлуатації.

Таблиця 5.3.
Вогнезахисні конструктивні матеріали, сертифіковані в Україні

Виробник	продукція	Тип вогнезахисного матеріалу	Клас вогнестійкості:	Строк експлуатації покриття
ВАТ «ПТК А+В Україна» Фирма «Promat GmbH» (Німеччина)	Система для вогнезахисту «Promatect-L500»	Силікатні теплоізоляційні плити	R60 - R240	≥ 50 років
ВАТ «Завод теплоізоляційних матеріалів ТЕХНО» (Україна)	Плити мінераловатні «Техноніколь»	Вогнезахисна плита		
ВАТ «Кнауф Гіпс Київ» (Україна)	Плити гіпсокартонні «Кнауф»	Гіпсокартонна плита	R60 - R180	≥ 10 років
ВАТ «ОБИО» (Україна)	Вогнезахист сталевих конструкцій «Izovat»	Плити теплоізоляційні з мінеральної вати		
ВАТ «Роквул Україна» (Україна) / «Rockwool Polska Sp.z o.o.» (Польща)	Система вогнезахисна «Conlit 150»	Листові вироби з кам'яної вати	R60 - R150.	30 років
ВАТ «Науково-виробниче підприємство «Спецматеріали» (Україна)	Плити «Ендотерм 210104»	Вогнезахисна плита	R45 - R240.	≥ 25 років

Вогнезахисні плити являють собою, як правило, перлітові, вермікулітові, перлітоцементні, вермікулітоцементні, мінераловатні, гіпсоволокнисті аналоги вогнезахисних штукатурних сумішей і практично

ідентичні останнім по забезпечуваним межах вогнестійкості. Однак спосіб монтажу вогнезахисних плит відноситься до сухих будівельних технологій, що створює ряд переваг при виконанні робіт з вогнезахисту: не потрібно дорогого устаткування, монтаж плит проводиться в будь-який час року, а також в умовах, коли з яких-небудь технологічних або інших причин застосування мокрих технологій є неприпустимим. Крім того, у виробничому циклі відсутні етап сушіння покриття і заходи щодо його декорування, що значно скорочує тривалість вогнезахисної обробки.

5.3. Вогнезахист сталевих повітропроводів

Найбільш поширеними способами вогнезахисту повітропроводів є:

- покриття повітропроводів і вентиляційних каналів вогнезахисними фарбами;
- покриття повітропроводів і вентиляційних каналів вогнезахисними штукатурками і теплоізоляційними складами;
- облицювання повітропроводів і вентиляційних каналів теплоізоляційними плитами;
- захист повітропроводів гнучкими матеріалами: полотнами або матами (рис.5.2).



Рис.5.2. Конструктивний захист повітропроводів:
а,г – вогнезахисні штукатурки, б,д – облицювання теплоізоляційними плитами, в - схема системи Ультравент-60:

1 – вогнезахисний клей АФ-1, 2 – вогнезахисне укривне полотно Ультрамат

Таблиця 5.4.

Матеріали для вогнезахисту повітроводів, сертифіковані в Україні

Власник сертифіката/ Виробник	Вогнезахисний матеріал	Тип вогнезахисного матеріала	Клас вогнестійкості:	Термін експлуатації покриття
ВАТ «ПТК А+В Україна» (Україна)/Фірма «Promat SAS» (Франція)	Сумішь вогнезахисна «Fibrogaine»	Суша будівельна сумішь	EI 30 - EI 180.	відповідає терміну служби конструкції, на яку це покриття нанесене.
ВАТ «ПТК А+В Україна» (Україна)/Фірма 'Promat GmbH' (Німеччина)	Система для вогнезахисту «Promatect-L500»	Силікатні теплоізоляційні плити	EI 120, EI 180, EI 240.	≥ 50 років
ВАТ «Белізол» (Україна)	Вогнезахисна система «F 1»	Нема даних		
ВАТ «Завод теплоізоляційних матеріалів ТЕХНО» (Україна)	Плити мінераловатні «Техноніколь»	Вогнезахисна плита		
ВАТ «НПК «Вогнезахист» (Україна)/ВАТ «Брянський завод теплоізоляційних матеріалів» (РФ)	Вогнезахисна система «Огнемат Вент»	Матеріал прошивний базальтовий		
ВАТ Виробничо-комерційне підприємство «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів» (Україна)	Вогнезахисна система «Fix M»	Матеріал прошивний базальтовий		
	Вогнезахисна система «Fix»	Плити базальтові		
ВАТ «Науково-виробниче підприємство «Спецматеріали» (Україна)	Вогнезахисне покриття «Ендотерм ХТ-150 РПВ-2»	Рулонний матеріал з покриттям «Ендотерм ХТ-150»	EI 30 - EI 60.	не менше 10 років
	Вогнезахисна речовина «Ендотерм 210104»	Суша будівельна сумішь	EI 30 - EI 60.	≥ 10 років
ВАТ «Роквул Україна»/ «Rockwool Polska Sp.z o.o.» (Польща)	Вогнезахисна система «Conlit 150»	Листові вироби з кам'яної вати	EI30 - EI120	30 років

Застосування вогнезахисного облицювання з листів гіпсокартонних полегшених (ДКО) передбачається для забезпечення необхідної межі вогнестійкості несучих металевих конструкцій відповідно до вимог СНіП по протипожежним нормам проектування будівель і споруд.

Вогнезахисне облицювання колон і ригелів складається з металевого каркаса, обшивки з листів ДКО і елементів у вигляді анкерів, які фіксують, планок і кутиків, розкладок, гвинтів і дюбелів, що забезпечують їх з'єднання.

Захист колон і ригелів двотаврового перетину передбачається з обшивкою в один і два шару. Величина зазору між обшивками і гранями повинна бути не менше 25 мм.

У вогнезахисного облицювання ригелів в місцях обпирання на них ребристих плит перекриття передбачається пристрій додаткової теплоізоляції у вигляді термоізоляційного пояса, що захищає балку від передчасного прогріву через тонкостінні залізобетонні елементи плити.

Для пристрою термоізоляційного пояса рекомендується використовувати мінеральну вату щільністю $\gamma = 50 \text{ кг/м}^3$ за ГОСТ 9573-82.

5.4 Вогнезахисні покриття штукатурного типу

Вогнезахисні сухі будівельні суміші (штукатурки) представляють собою, як правило, цементно-вермікулітовий склад з комплексом спеціальних добавок, який утворює покриття з високою адгезійною здатністю до сталевих поверхонь і відносно низькою щільністю (400-600 кг/м^3). Склади поставляються у вигляді сухих будівельних сумішей, які наносяться на поверхню металоконструкцій товщиною 10-50 мм в залежності від необхідного класу вогнестійкості, що досягає R240.

Штукатурку слід вибирати для вогнезахисної обробки в тих випадках, коли необхідну межу вогнестійкості сталевих конструкцій перевищує R90, пред'являються високі вимоги до екологічних характеристик покриття, а

вогнезахисні плити неможливо застосувати в силу складних конфігурацій або розташування конструкції.

Крім істотних показників вогнезахисної ефективності і порівняно низьку вартість матеріалу, вогнезахисні будівельні суміші мають ряд інших переваг:

- поставки на об'єкт в сухому вигляді, тривалий термін зберігання;
- універсальність в застосуванні для вогнезахисту металевих, бетонних виробів і конструкцій, повітропроводів,
- кабельних коробів;
- відсутність шкідливих умов при нанесенні і висока продуктивність праці;
- збереження фізико-механічних і вогнезахисних здібностей покриття після короткочасної дії вогню;
- невисокі навантаження на елементи будівельних споруд (щільність сухого покриття становить 400-600 кг/м³).

Таблиця 5.5.

Вогнезахисні штукатурки, сертифіковані в Україні

Власник сертифіката/ Виробник	Вогнезахисний матеріал	Тип вогнезахисного матеріала	Клас вогнестійкості:	Термін експлуатації покриття
ВАТ «ІТК А+В» (РФ)	Вогнезахисне покриття «Неоспрей»	Суха будівельна суміш	R120 - R180	30 років
ВАТ «Меркор Україна» / «Tecresa Protection Pasiva S.L.» (Іспанія)	Вогнезахисна речовина «Тесволл F»	Суха будівельна суміш	R60 - R210.	≥ 10 років
«ПП «ДСС ГРУП»(Україна)/ «Protection pasiva 2000, S.L.» (Іспанія)	Вогнезахисне покриття «Vermiplaster»	Суха будівельна суміш		
ВАТ «Науково-виробниче підприємство «Спецматеріали» (Україна)	Вогнезахисне покриття «Ендотерм 210104»	Суха будівельна суміш	R75 - R240	≥ 10 років

5.4.1. Цементно-піщана штукатурка

Приготування і нанесення штукатурного розчину здійснюється механізованими способами відповідно до "Інструкції по приготуванню і застосуванню будівельних розчинів" (СН 290-74) та "Керівництвом з виконання вогнезахисних і теплоізоляційних штукатурок механізованим способом"

Цементно-піщана штукатурка рекомендується для захисту металоконструкцій будівель: колон, ригелів, зв'язків і вузлів сполучення між елементами.

Шар штукатурки не є одночасно антикорозійним захистом, тому перед нанесенням штукатурного шару металеві конструкції захищаються від корозії.

Склад штукатурного розчину: пісок, цемент марки не нижче М400 із співвідношенням 1: 4,5 (СН 290-74).

Нанесення штукатурних розчинів здійснюється двома методами:

- напівсухим торкретуванням практично будь-якої товщини;
- набризкуванням товщиною одного шару не більше 15 мм.

Поверхні сталевих конструкцій (колон, балок і зв'язків) перед нанесенням вогнезахисних покриттів повинні бути очищені від бруду, пилу і масел.

Поверхні, що підлягають оштукатурювання методом набризку, необхідно попередньо змочити водою для збільшення зчеплення штукатурки з основою.

До складу робіт по виконанню покриття входять:

- підготовка поверхні під штукатурку;
- установка арматурних сіток (при необхідності) і маяків;
- нанесення штукатурного шару;
- розрівнювання намету.

Захисний шар з штукатурки для замкнутих перерізів, а також будь-яких перерізів з розмірами не більше 200 мм, армується сталевую плетеною одинарною сіткою по ГОСТ 5336-80 марки Р № 10-1,2, яку можна встановлювати безпосередньо на поверхню, що захищається.

5.4.2. Вогнезахисні перлітові штукатурки

В якості в'язучих в склади вогнезахисних штукатурок з наповнювачами з перлітового піску або вермикуліту входять цемент, гіпс або рідке скло.

Рекомендовані співвідношення компонентів вогнезахисних штукатурок і фізико-механічні характеристики наведені в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

№ складу	Масовий вміст в сухій суміші, %								Об'ємна маса, кг/м ³	Межа міцності, Па		Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·гр)
	портланд-цементу	гіпсу	рідкого скла	вати мінеральної гранульованої	перліту	вермикуліту	керамзиту	азбесту		при стисканні	при вигині	
1	-	59	-	16	25	-	-	-	450	5,88	2,94	0,081
2	56	-	-	18	26	-	-	-	600	9,8	5,88	0,128
3	-	54	-	-	24	-	-	22	550	7,34	4,9	0,116
4	5	-	46	22	73	-	-	-	440	3,9	1,96	0,076
5	1,5	-	66	-	-	75	10	-	350	4,9	1,96	0,07
6	45	-	-	-	-	40	15	-	600	9,8	7,84	0,108

Примітки: 1. Об'ємна маса, кг/м³: портландцемент - 1300, гіпс - 1100, гранульована мінеральна вата -100, перліт - 80, вермикуліт - 200, керамзит - 600, азбест - 150.

2. Витрата рідкого скла щільністю 1,1 г/см³ вказано у відсотках до загального обсягу (маси) сухих компонентів.

Як в'язучого застосовують портландцемент і швидко тверднучий портландцемент марки не нижче М400 (ГОСТ 10178-76*). Гіпс повинен задовольняти вимогам ГОСТ 125-79. До застосування кожної партії

в'язучого необхідно визначити його марку, терміни захоплення, сталість обсягу та активності.

Цемент і гіпс повинні поставлятися в паперових мішках, на яких повинні бути позначені найменування цементу або гіпсу, їх марка, номер партії і дата затарювання. При транспортуванні і зберіганні цемент і гіпс повинні бути захищені від впливу вологи і забруднення сторонніми домішками.

Рідке скло (натрієве) має задовольняти вимогам ГОСТ 3956-76*. Спучений перлітовий пісок (ГОСТ 10832-74*) застосовують як заповнювач вогнезахисних штукатурках. Перлітовий пісок постачають в мішках, що не допускають його зволоження і забруднення.

До застосування спученого перлітового піску необхідно перевірити його об'ємну насипну масу, зерновий склад і вологість. Максимальна крупність його зерен не повинна перевищувати 2,5 мм, а рекомендована щільність зернового заповнювача не повинна перевищувати 100 кг/м³.

До складу вогнезахисних штукатурок повинен бути введений волокнистий матеріал - мінеральна вата (ГОСТ 4640-76) з температурою плавлення не нижче 1200 °С або азбест хризотилевий VI сорту (ГОСТ 12871-67*).

Мінеральну вату необхідно вводити у вигляді гранул щільністю 150-200 кг/м³ і найбільшою крупністю гранул 6-8 мм. Допускається утримання грудок розміром до 20 мм не більше 10 %.

Азбест поставляють в паперових або джутокенафних мішках. Азбест повинен зберігатися захищеним від атмосферних опадів. До застосування азбесту необхідно перевіряти його сорт і вологість.

В'язкість залежить від вологісного режиму роботи конструкції. Суміші на рідкому склі, гіпсі слід використовувати для покриттів, що працюють в повітряно-сухих умовах з відносною вологістю в приміщеннях до 60%.

При виконанні розчинів вогнезахисних штукатурок доцільно використовувати сухі штукатурні суміші, що містять всі необхідні

компоненти, крім добавок, які вводять в воду при замішуванні суміші. Сухі суміші рекомендується готувати в заводських умовах в стандартних змішувачах примусового перемішування безперервної або циклічної дії.

Сталеві балки висотою понад 100 мм і зв'язку з кутикової стали перетином більш 150×150 мм, а також конструкції, що сприймають при експлуатації будівлі динамічні навантаження, повинні мати армоване покриття. Вогнезахисне покриття армують сталеву сіткою з розміром осередку до 100 мм при оштукатурюванні вертикальних поверхонь і до 40 мм - при нанесенні штукатурки на стелі.

Для зниження витрати штукатурного розчину балки і колони, виконані з двутавра або швелера, перед кріпленням до них армуючої сітки можна обгортати негорючим листовим матеріалом (склотканиною, фольгою, крафт-папером, просоченим рідким склом і т.п.), що перекриває відстань між полицями елемента .

До складу робіт по виконанню одношарового вогнезахисного покриття входять:

- підготовка поверхні під штукатурку;
- установка арматурної сітки і маяків;
- нанесення шару штукатурного покриття,
- розрівнювання штукатурного розчину.

При двошаровому нанесенні вогнезахисного покриття до складу робіт входять: підготовка поверхні під штукатурку, установка маяків, нанесення підготовчого шару покриття товщиною 2-3 см, установка арматурної сітки, нанесення лицьового захисного шару завтовшки 1-2 см, вирівнювання захисного шару по маяках і затирка його поверхні.

Поверхні сталевих конструкцій (колон і балок) перед нанесенням вогнезахисних штукатурок повинні бути очищені від іржі, бруду, фарби, пилу, масел і жирових плям.

Армована сітка повинна перебувати на відстані 5, 10 або 15 мм від поверхні, що захищається, в залежності від товщини вогнезахисного покриття відповідно 10, 20, 40 мм.

При двошаровій штукатурці арматурну сітку накладають на поверхню внутрішнього підготовчого шару і замоноличують матеріал зміцненого зовнішнього шару. Об'ємну сітку (сітку Рабітца) можна накладати безпосередньо на поверхню, що захищається.

Одношарові вогнезахисні штукатурки можна наносити методом напівсухого торкретування практично будь-якої товщини: при нанесенні методом набризку товщина одного шару не повинна перевищувати 15 мм. При нанесенні шару штукатурки завтовшки понад 15 мм методом набризку оштукатурювання виробляють за кілька прийомів, завдаючи штукатурний розчин пошарово товщиною 10-15 мм. Кожен наступний шар наносять після затвердіння попереднього. Відхилення товщини нанесеного шару від проектної допускається тільки в бік збільшення, але не більше 0,5-1 см. Для вогнезахисних покриттів не допускається повторне застосування відходів розчину, що утворилися в процесі пневмонанесення і обробки поверхні.

Штукатурний шар на основі портландцементу після нанесення повинен бути забезпечений від висихання протягом не менше 7 діб. З цією метою рекомендується закривати конструкцію паронепроникним плівковим матеріалом (поліетиленовою плівкою). Штукатурний шар, виконаний на основі гіпсу або рідкого скла, після схоплювання може бути підданий природному або штучному сушінню. Максимальна температура штучної сушки, заміряна на відстані 1 см від поверхні штукатурного шару, не повинна перевищувати 150 °С.

5.5 . Інтумесцентні покриття

Інтумесцентні покриття - це тонкошарові покриття, які при дії вогню спучуються та утворюють щільний теплоізоляційний шар і оберігають конструкцію від температурного впливу. Тонкошарові покриття впевнено

забезпечують клас вогнестійкості R60 для наведеної товщини металу $\delta \geq 4$ мм, R90 - для $\delta \geq 12$ мм.

Сучасні інтумесцентні склади являють собою високо наповнені фарби які розбавляються органічними розчинниками або водою. Процедура їх нанесення на конструкцію мало чим відрізняється від методів нанесення звичайної лакофарбової продукції (табл.5.7).

Таблиця 5.7.

Вогнезахисні фарби, сертифіковані в Україні

Власник сертифіката/ Виробник	Вогнезахисний матеріал	Тип вогнезахис- ного матеріала	Клас вогнестій кості:	Термін експлуат ації покриття
ВАТ «ПТК А+В» (РФ)	Вогнезахисна речовина «Фенікс СТС»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на органічному розчиннику	R30- R90.	30 років
	Вогнезахисна речовина «Фенікс СТВ»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі	R30 - R90	30 років
ВАТ «Інжинірінговий центр Ай.Би.ТЕК» (Україна) /ВАТ НПП «Теплохим» (Россия)	Вогнезахисна речовина «Неофлейм 513»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі	R30- R90.	≥ 25 років (в приміщенні), 10 років під навісом
ВАТ «Інтер Балтік Групп» (Україна)/ Фірма «International Paint Limited» (Великобританія)	Вогнезахисна речовина «Interchar 2060»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на органічному розчиннику		
«J.F. Amonn SpA/AG» (Італія)	Вогнезахисна речовина «Amotherm Steel SB»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на органічному розчиннику		
	Вогнезахисна речовина «Amotherm Steel WB»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі	R30- R90.	20 років в приміщ., 10 років при дії навкол.сер.
«svt Brandschutz Vertriebsgesellschaft mbH International» (Німеччина)	Вогнезахисна речовина «Pyro-safe Flammoplast SP-A2» с лаком захисним «SP-2»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі		

ВАТ «Бритиш Ритейл» (Україна) / «Tremco illbruck Coatings Limited» (Великобри- танія)	Вогнезахисна речовина «Nullifire-S 707-60 Waterborne Base»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі	R30 - R120.	10 років
«Dunamenti Tuzvedelem Zrt.» (Угорщина)	Вогнезахисна речовина «Polylack A»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на органі- чному розчиннику	R30 ч R90.	12 років
	Вогнезахисна речовина «Polylack W»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі	R30 - R90.	15 років
ВАТ «Базис Україна» (Україна)/ ВАТ «Спектр» (РФ)	Вогнезахисна речовина «ВД-АК-502 ОВ NEO»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі		
ВАТ «Файер Протекшн» (Україна)	Вогнезахисна речовина «Терапласт 146М»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі	R30 - R60	не менше 10 років
ВАТ «Науково- виробниче підприємство «Спецматеріали» (Україна)	Вогнезахисна речовина «Ендотерм 400202»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на органі- чному розчиннику	R30 - R90	не менше 10 років
	Вогнезахисна речовина «Ендотерм ХТ- 150»	Інтумесцентна фарба з термографітом	R30 - R60	не менше 12 років
	Система огнезахисних покрытий «Ендотерм» 170205/Ендоте- рм 210104	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі /суха будівельна суміш	R30 - R90.	не менше 10 років
	Вогнезахисна речовина «Ендотерм 170205»	Інтумесцентна поліфосфатна фарба на водній основі		

Покриття тонкошарового типу забезпечують добрий естетичний вигляд будівельних конструкцій і, як правило, не потребують додаткової обробки поверхні захисними фарбами і емалями, якщо це не передбачено вимогами по експлуатації.

До обмежень застосування інтумесцентних покриттів слід віднести ту обставину, що межа вогнестійкості сталевих конструкцій (при $\delta < 4$ мм), який вони можуть забезпечити, в рідкісних випадках перевищує 60 хв. Крім того, ці покриття містять в своєму складі цілий комплекс хімічних речовин, продукти термолізу і горіння яких можуть під час пожежі мати негативний вплив на організм людини і навколишнє середовище. Слід також з обережністю ставитися до експлуатації таких покриттів у відкритій атмосфері навіть під навісами через ризик втрати їх працездатності в умовах підвищеної вологості.

5.5.1. Фосфатні вогнезахисні покриття

Склади ОФП-ММ (ГОСТ 23791-79) і ОФП-МВ (ГОСТ 25665-83) слід застосовувати для захисту сталевих конструкцій усередині приміщень з неагресивним середовищем і відотною вологістю повітря не більше 75%.

Основні фізико-технічні показники покриття повинні відповідати наведеним в табл. 5.8. Покриття ОФП-ММ складається з наступних компонентів: азбесту, рідкого скла і нефелінового антипірену. Покриття ОФП-МВ складається з тих же компонентів, тільки замість азбесту застосовується гранульована мінеральна вата.

Таблиця 5.8

Показник	Норма
Об'ємна маса, кг/м^3 , не більше	300
Коефіцієнт теплопровідності, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot^\circ\text{C})$	0,071-0,081
Межа міцності при стисканні:	
- основного шару, Па	49-68,6
- зовнішнього ущільнювального шару, Па	129-147
Межа міцності на вигін, Па	20-29
Межа міцності при розшаруванні, Па	0,98
Гігроскопічність, %	5

Для покриття рекомендується застосовувати азбест хризотилівий III - V сортів напівтвердий марок П-3-50, П-3-70, П-5-70, П-5-65, мінеральну вату, калієве рідке скло з модулем 2,6-2,8 або натрієве рідке скло з модулем 2,6-2,8, нефеліновий антипірен у вигляді дрібнодисперсного порошку сірувато-білого кольору.

До складу підготовчих робіт при нанесенні фосфатного покриття на металоконструкції входять підготовка поверхні, підготовка і дозування сипких компонентів покриття, розведення рідкого скла до необхідної щільності.

Поверхня металевих конструктивних елементів повинна бути очищена від продуктів, окалини, жирових плям, залишків флюсів і шлаків, ґрата, що утворюються при розбризуванні металу під час зварювання.

Азбест і антипірен зважуються на вагових дозаторах і перемішуються в змішувачі періодичної дії. Час перемішування не менше 5 хв. Рідке скло розбавляється гарячою водою з температурою не більше 80 °С при постійному перемішуванні протягом 3 хв до щільності $\gamma = 1,2 \text{ г/см}^3$. Допускається розбавляти рідке скло холодною водою (20 °С) за умови збільшення часу перемішування до 10 хв. Розбавлене рідке скло фільтрується через сито № 05.

Кількість води, необхідне для розведення рідкого скла до необхідної густини, визначають за формулою

$$G_{\text{в}} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2 - 1} G_{\text{с}},$$

де $G_{\text{в}}$ - обсяг води для розведення рідкого скла до необхідної щільності, л ;

$G_{\text{с}}$ - обсяг рідкого скла, що підлягає розведенню, л;

ρ_1 - початкова щільність рідкого скла, г / см³ ;

ρ_2 - необхідна щільність рідкого скла, г / см³ .

Суша суміш і рідке скло завантажуються у відповідні ємності установки аеродинамічного дії для нанесення покриття.

Склад наноситься на сталеві конструкції, погрунтовані залізним суриком або грунтами типу ГФ відповідно до вимог СНіП з проектування захисту сталевих конструкцій від корозії.

Поверхня конструкції змочується рідким склом густиною $\gamma = 1,2 \text{ г/см}^3$, після чого наноситься склад (суха суміш і рідке скло) необхідної товщини напиленням за один раз. При нанесенні складу покриття температура навколишнього повітря повинна бути не нижче $5 \text{ }^\circ\text{C}$, вологість повітря - не вище 75%; крім того, в умовах будівельного майданчика конструкції повинні бути захищені від атмосферних опадів.

Сушка покриття повинна здійснюватися в природних умовах при температурі не нижче $5 \text{ }^\circ\text{C}$ і вологості не вище 75 % протягом не менше 48 год. Допускається сушка при температурі $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом не менше 5 год.

5.5.2 Вогнезахисне покриття ВПМ-2 що спучується

Вогнезахисне покриття марки ВПМ-2, ГОСТ 25131-82, (двокомпонентне) призначене для захисту сталевих конструкцій з метою підвищення межі їх вогнестійкості. Вогнезахисне покриття товщиною 3 - 4 мм забезпечує межа вогнестійкості захищаються сталевих конструкцій 0,75 год. Покриття застосовується в закритих приміщеннях будівель і споруд житлового, промислового і цивільного будівництва з відносною вологістю не більше 80 % при відсутності виділення агресивних парів і газів і позитивної температурі не більше $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Фізико-механічні властивості покриття ВПМ-2: адгезія до металу від 50 до 100 Па, міцність при ударі - 500 Па.

Покриття рекомендується для вогнезахисних конструкцій, що не піддаються в період експлуатації механічних впливів.

Покриття ВПМ-2 негорюче і не токсичне.

Покриття застосовується в комплексі: протикорозійний ґрунт - вогнезахисне покриття що спучується - вологозахисний лакофарбовий матеріал, що виконує одночасно роль декоративного оздоблення. При вологості повітря не більше 60 % допускається покриття без вологозахисту .

Поверхня, що захищається, не повинна мати раковин, тріщин, напливів металу і гострих виступів з радіусом заокруглення менше 0,5 см.

Підготовка поверхні під покриття ВПМ-2 включає: очищення від бруду, іржі, окалини і старої фарби; знежирення розчинниками (ацетоном); нанесення ґрунтовок ГФ-0163 або ФЛ-03к.

Ґрунтовка повинна наноситися пневматичним фарборозпилювачем, кистю або валиком в 1-2 шари.

Для отримання вогнезахисного покриття, що спучується, застосовується паста, яка випускається заводами-виробниками у вигляді основного компонента (суміш газотвірних, термостійких і волокнистих наповнювачів в водному зв'язуючому) і гранульованого амофосу, що змішуються перед нанесенням. Компоненти (паста і амофос) поставляються упакованими окремо в жорстку герметичну тару.

Паста повинна зберігатися в заводській жорсткій тарі в закритих приміщеннях при температурі не нижче мінус 5 °С і не вище 30 °С.

Для приготування робочого складу покриття основний компонент (паста) заводського виготовлення повинний бути змішаний з амофосом у змішувачах типу СО-8, СО-26Б, СО-23Б, СО-46А в співвідношенні 7,4 ч. пасти і 2,6 ч. амофосу, а потім двічі пропущена через фарботерку СО-110 або СО-116. При приготуванні робочого складу покриття в фарботерках температура складу не повинна перевищувати 35 °С.

Робочий склад покриття повинен зберігатися не більше доби при температурі не нижче 5 °С і не вище 30 °С в закритій ємності.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Що таке вогнезахисне облицювання?
2. Для яких конструкцій використовують вогнезахисні покриття штукатурного типу?
3. Чим відрізняється інтумесцентне покриття від лакофарбового покриття?
4. Які типи вогнезахисних покриттів використовують для захисту повітропроводів?
5. Для яких цілей використовують фосфатні покриття и чому?

6. МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВІ КОНСТРУКЦІЇ

Для нанесення складів вогнезахисних покриттів застосовуються як спеціально створені для цих цілей установки, розроблені і виготовлені невеликими партіями відомчими організаціями, так і ті що серійно випускаються нашою промисловістю і пристосовані для цих видів робіт.

6.1. Нанесення вогнезахисних перлітових штукатурок

6.1.1. Метод напівсухого торкретування

Метод напівсухого торкретування слід застосовувати для нанесення складів, які мають досить високу міцність в перші хвилини після нанесення, а також складів на основі швидко стужавілих в'язучих.

При нанесенні штукатурного розчину методом напівсухого торкретування застосовують установки на базі цемент-гармат, які оснащені проміжною шлюзовою камерою і забезпечують рівномірне надходження сухої суміші в сопло. Цій умові відповідають цемент-гармата ЦПШК-1м (рис.6.1) і переобладнані цемент-гармати СО-320А або СБ-117. Технічна характеристика цемент-гармат приведена в табл. 6.1.

Рекомендований орієнтовний режим торкретування при використанні цемент-гармати типу ЦПШК: тиск на виході повітряного шланга 0,06-0,12 МПа; тиск на виході водяного шланга 0,3-0,5 МПа; відстань від сопла до

поверхні, що захищається 0,6-0,5 м. Цемент-гармата ЦПШК комплектується двома соплами з умовними прохідними діаметрами 25 і 32 мм, матеріальними шлангами відповідних діаметрів, водяним шлангом діаметром 16 мм і повітряними рукавами діаметром 18 мм.

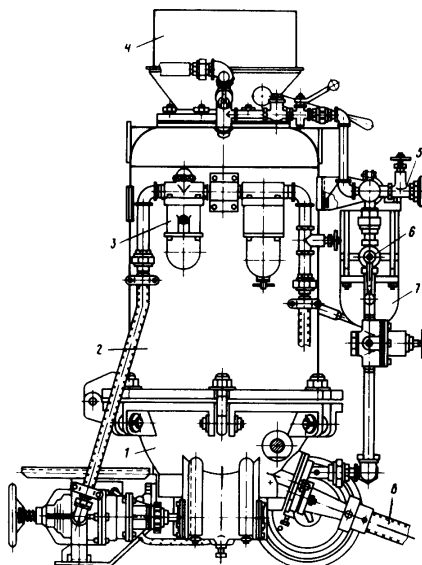


Рис.6.1 - Схема цемент-гармати ЦПШК-1 м:

1 - корпус; 2 - камера видаткова шлюзова; 3 - водовіддільник; 4 - воронка приймальна; 5 - патрубок продувний; 6 - вентиль регулювальний; 7 - вузол мастильний; 8 - шланг матеріальний

Таблиця 6.1

Показник	Цемент-гармата	
	ЦПШК-1м	СБ-117
Продуктивність, м ³ /год	0,5-1	2
Робочий тиск повітря, МПа	До 0,6	0,3-0,35
Дальність подачі, м:		
по горизонталі	200	45
по вертикалі	100	10
Вид повідня	Пневматичний	Електричний
Маса, кг	337	716
Витрата повітря, м ³ /хв.	5	5,5
Максимальна крупність заповнювача, мм	7	10

Напрямок струменя торкрету має бути перпендикулярним до поверхні, що захищається. При значній відстані (понад 30 м) цемент-гармати від місця

проведення робіт гумові шланги рекомендується замінювати сталевими трубами відповідних діаметрів.

Як варіант може бути використана переобладнана цемент-гармата СБ-117 або С-320А, що має шлюзову камеру за типом гармати ЦПШК-1м. Орієнтовний режим торкретування при її використанні: тиск на виході водяного шланга 0,3-0,5 МПа; тиск на виході повітряного шланга 0,1-0,15 МПа; відстань від сопла до поверхні, що захищається 0,6-1 м (рис.6.2).

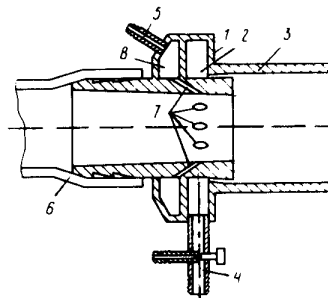


Рис. 6.2 - Схема сопла конструкції ВНПТеплопроект
1 - корпус, 2 - камера поддува ; 3 - насадка; 4 - штуцер повітряного шланга; 5 - штуцер водяного шланга;
6 - шланг, що подає; 7 - канали для води під кутом 40-45 ° до осі форсунки; 8 - камера водяна

Установка, укомплектована на базі цемент-гармати типу ЦПШК механізованим завантаженням (рис.6.3), передбачає подачу сухої суміші безпосередньо до форсунки, яка забезпечує створення інтенсивного водяного факела, в якому відбувається зволоження суміші. Крім цемент-гармати ЦПШК-1м, характеристика якої наведена в табл. 6.3 , в установку входять: слайд-контейнер ємністю 1,7 м³ з пневматичним способом завантаження матеріалу і з гравітаційним способом вивантаження; шнековий живильник, ємність бункера якого 0,1 м³, продуктивність 1 м³/год, 100 об/хв шнека, насосна установка з насосом, форсунка з 8 соплами, діаметр отворів яких 2,4 мм. Крім того, установка комплектується шлангами і запобіжними пристроями.

Вхідна в комплект форсунка забезпечує зволоження суміші в факелі розпилення, тому даний варіант установки рекомендується для роботи зі складами, що містять швидкоотжужавне в'язуче (гіпс, рідке скло).

Цемент-гармата з матеріального шлангу подає до форсунки суху суміш. Одночасно в форсунку подаються вода і стисле повітря, створюють на виході водно-повітряний факел. Воду подає насосна установка, яка забезпечена манометром і водним лічильником типу ВКОС.

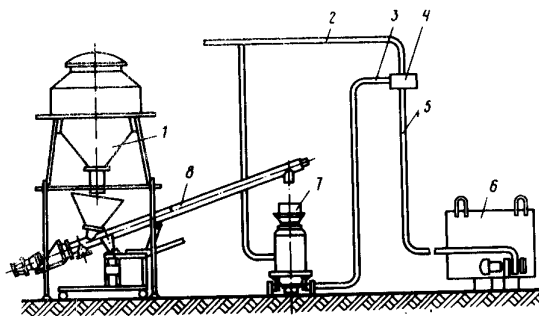


Рис.6.3 - Схема установки конструкції ЦНИИОМТП
1 - склад; 2 - шланг повітряний; 3 - шланг, що подає; 4 - сопло;
5 - шланг водяний; 6 - установка насосна; 7 - цемент-гармата ЦПШК-1м;
8 - живильник шнековий

Стисле повітря подається від компресора або повітряної магістралі.

Суха штукатурна суміш зі складу-контейнера порційно подається в приймальний бункер шнекового живильника. Включаючи шнековий живильник, завантажують шлюзову камеру цемент-гармати.

Для обслуговування установки потрібні дві людини: машиніст, який керує роботою шнекового живильника, цемент-гарматою і насосною установкою, і торкретувальник, що працює з форсункою.

6.1.2. Метод набризку

Для нанесення штукатурного розчину способом набризку у внутрішніх приміщеннях використовується установка, наведена на рис.6.4, з дальністю подачі 30 м. В комплект установки входять завантажувальний пристрій, компресор марки СО-7 і бачок для рідкого скла. У комплект змішувально-подавального пристрою входять змішувач, побудник, гвинтовий насос,

мірний бачок, сопло і шланги для транспортування вогнезахисного складу, рідкого скла і подачі стисненого повітря,

У змішувач з мірного бачка подається дозована кількість води, готується штукатурний розпір. Тривалість перемішування 5-7 хв. Приготований штукатурний розчин переміщується в стимул. Підсилювач проштовхує його в приймальню частину насоса, який транспортує штукатурний розчин до сопла, встановленому на вихідному кінці шланга. У соплі розчин змішується з безперервно надходячим рідким склом і наноситься на поверхню за допомогою стисненого повітря.

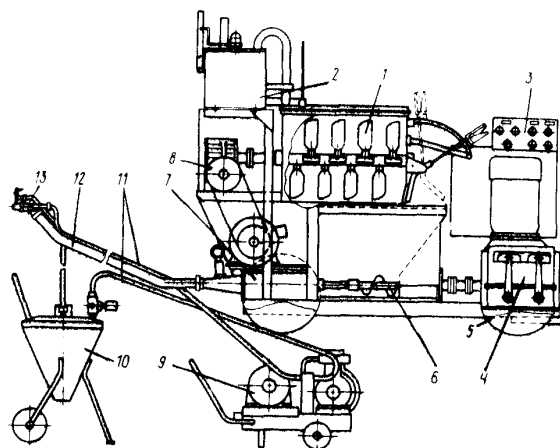


Рис. 6.4 - Універсальна установка для приготування і нанесення вогнезахисних та інших оздоблювальних матеріалів

1 - змішувач; 2 - дозатор води; 3 - пульт управління; 4 - привід насоса; 5 - візок; 6 - стимул; 7 - гвинтовий насос; 8 - привід змішувача; 9 - компресор СО-7; 10 - бачок для рідкого скла; 11 - повітряні рукави; 12 - матеріальний рукав; 13 - сопло

Під час роботи установки необхідно ретельно стежити за витратою рідкого скла, своєчасно поповнюючи бачок.

При набризку захисного складу слід тримати сопло на відстані 0,6-0,8 м від поверхні, що захищається під кутом 70-90° до неї.

Набризкують масу штукатурного розчину в такій послідовності:

– обробляють очищену поверхню сталевих конструкцій тонким шаром рідкого скла, не допускаючи при цьому утворення його патьоків;

– наносять шар штукатурного розчину заданої товщини;

– обробляють поверхню вогнезахисного шару покриття рідким склом, не допускаючи при цьому утворення його патьоків.

6.2. Нанесення фосфатних вогнезахисних покриттів

Для нанесення фосфатних вогнезахисних покриттів ОФП-ММ і ОФП-МВ може бути використана установка ТМ-1А, призначена для нанесення багатокомпонентної суміші методом наплення. Установка ТМ-1А аеродинамічного дії забезпечує приготування і нанесення вогнезахисного складу, в тому числі розпушення азбесту і дозовану подачу компонентів.

Установка включає в себе наступні вузли: аеродинамічну машину; насос рідкого скла; пістолет розпилювач; компресор; комплект робочих шлангів; комплект кабелів.

Аеродинамічна машина служить для обробки сухого компонента суміші і складається з камери розпушування, бункера волокнистих матеріалів, живильника-дозатора, бункера для наповнювача, дозуючого пристрою, живильника, станини, і електроапаратури.

Пістолет-розпилювач призначений для утворення факела сухих компонентів суміші з рівномірним зволоженням рідким склом. Пістолет-розпилювач має вигляд зігнутої під невеликим кутом трубки з внутрішнім діаметром 50 мм з кільцевою насадкою, через отвори якої надходить рідке зв'язуюче. Сухі компоненти надходять по внутрішній трубці.

З'єднання сухого і рідкого компонентів робочої суміші відбувається на виході з сопла пістолета-розпилювача в факелі на відстані 40-60 см, після чого склад вже в готовому вигляді наноситься на поверхню металу. Нанесення вогнезахисного складу рекомендується проводити при тиску стисненого повітря 0,3 МПа.

Відстань від сопла до оброблюваної поверхні конструкцій при нанесенні вогнезахисту не повинно бути більше ніж, мм :

стельових	500
вертикальних	700
горизонтальних	900

У важкодоступних місцях допускається напиляти з відстані не менше 200 мм до поверхні, що захищається.

Вогнезахисні склади ОФП-ММ і ОФП-МВ можна наносити за допомогою установки УНОП-1М, яка складається з приймального бункера і полого шнека (рис.6.5). У бункер подається дозована суха суміш, яка шнеком переміщається до матеріального шлангу. На виході з агрегату суміш підхоплюється повітряним потоком, який надходить в розподільну камеру і одночасно в порожнистий стовбур шнека. Суміш в сухому вигляді, підхоплена повітрям, транспортується по матеріальному шлангу до форсунки, що знаходиться на кінці шланга.

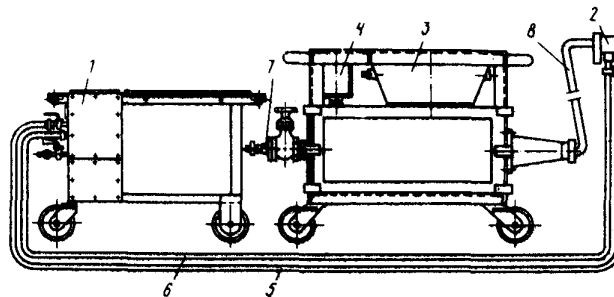


Рис.6.5 - Установка для напилення вогнезахисного покриття ОФП-ММ марки УНОП-1м:

1 - пристрій для подачі рідкого скла; 2 - пістолет; 3 - змішувально-дозуюче пристрій; 4 - електрообладнання; 5, 6 - подача рідкого скла; 7 - подача повітря від компресора; 8 - подача сухої суміші

Розпилювальна форсунка, виконана у вигляді кільця, насаджується на матеріальний шланг. По кільцю форсунки висвердлені 16 пар отворів діаметром 2 мм, через які подається рідке скло. Конструктивною особливістю форсунки є наявність двох кільцевих жолобків і пересічних отворів, виконаних з нахилом до центру. Рідке зв'язуюче надходить через внутрішній жолобок і при виході з форсунки утворює факел, який представляє собою рухомий конус розпорошеного зв'язуючого. При перетині сухої суміші і рідкого сполучного суха суміш зволожується на відстані 30 –

50 см за межами головки форсунки і за інерцією наноситься на поверхню, що захищається.

6.3. Нанесення вогнезахисного покриття ВПМ-2, що спучується

При механізованому способі нанесення вогнезахисного покриття ВПМ-2, що спучується, використовується установка СО-21 з вудкою, що має спеціальне сопло, яке забезпечується стисненим повітрям від компресора СО-7А. Необхідний тиск в нагнітальних бачках установки 0,4 МПа. Подача матеріалу і стисненого повітря до розпилювальної насадки вудки повинна бути відрегульована так, щоб ширина факела дорівнювала 15 - 18 см при відстані від сопла до поверхні 50 – 70 см.

Продуктивність ланки складає 30 – 35 м²/год. Товщина сирого шару покриття повинна бути не менше 6 мм. При цьому загальна витрата композиції з урахуванням виробничих втрат повинна скласти 6 кг на 1 м² поверхні.

Склад ВПМ-2 може наноситися вдосконаленими пневматичними форсунками-вудками з подачею до них пасти за допомогою агрегатів на базі гвинтового насоса або пневматичних пристроїв, здатних подавати склади, що містять волокнисті компоненти (з довжиною волокна до 8 мм).

Останнім часом для нанесення пасти вогнезахисного покриття ВПМ-2, що спучується, використовуються закордонні установки марки Р-40 системи "Вагнер" на базі гвинтового насоса і агрегат 205-54, що випускається фірмою "Бінск" з ручним пістолетом марки "Маврікс".

6. 4. Контроль якості нанесення покриттів

На всіх етапах робіт з приготування і нанесення вогнезахисних складів необхідно контролювати основні параметри технологічних режимів: якість в'язучого; щільність, зерновий склад і вологість наповнювачів; точність дозування компонентів суміші і тривалість їх перемішування; щільність

готової суміші і якість її упаковки; основні фізико-механічні характеристики нанесеного способом напівсухого торкретування і висушеного при 100 °С покриття.

При виконанні вогнезахисних робіт необхідно постійно контролювати режим нанесення (тиск повітря, витрата зволожуючої рідини і т.п.), а також товщину нанесеного шару і якість обробки поверхні покриття. При виконанні робіт у зимовий час необхідно додатково контролювати температуру навколишнього повітря.

Якість підготовки поверхні під покриття перевіряють візуально з метою встановлення відсутності бруду, іржі, окалини, старої фарби.

Якість обробленої поверхні контролюється візуальним оглядом зовнішнього вигляду (визначають відсутність непокритих місць, тріщин, відшарувань, здуття).

Товщина вогнезахисного покриття визначається:

- шляхом проколу покриття дротовим щупом діаметром 1,5 - 7 мм;
- за допомогою штангенциркуля;
- за допомогою магнітного товщиноміра МТ-33н.

Крім того, випробуванням підлягають зразки, вирізані з пластин вогнезахисної штукатурки розміром 40×40×10 см. Показники міцності зразків визначають після 7-добового зберігання у вологих умовах і подальшого висушування при 100 °С до постійної маси.

Межа міцності при стисненні і об'ємна маса покриттів ОФН-МН і ВПМ-2 визначається по ГОСТ 17177-71. Для визначення межі міцності при стисненні і щільності покриття відбирають зразки від трьох конструкцій кожної партії.

Якість нанесеного ґрунту і емалі і їх експлуатаційна стійкість залежать від строгого дотримання технологічного процесу офарблення конструкції. На заґрунтованій поверхні не повинно бути не офарблених місць, бульбашок,

ознак розтріскування і лущення. Суха плівка повинна мати хороше зчеплення з металом. Адгезію ґрунту перевіряють методом ґратчастого надрізу.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Які установки використовують для рівномірного нанесення штукатурки на поверхню металевих конструкцій?
2. Чому нанесення різних типів вогнезахисних покриттів потребує спеціальних режимів?
3. Які особливості нанесення покриттів, що спучуються?
4. Яким чином виконується нанесення захисного покриття методом набризку?
5. В чому полягає контроль якості нанесення покриттів?

7. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ВИБОРУ ВОГНЕЗАХИСНОГО МАТЕРІАЛУ

У таблиці 7.1 наведені порівняльні характеристики найбільш поширених засобів пасивного вогнезахисту, які можуть служити орієнтиром при виборі вогнезахисного матеріалу для забезпечення необхідних класів вогнестійкості з урахуванням зміни захищаються сталевих конструкцій, вимог екологічного та естетичного плану, а також умов експлуатації.

Таблиця 7.1 .

Основні характеристики і області застосування способів вогнезахисту з урахуванням їх особливостей

Характеристика	Вогнезахисні штукатурки	Вогнезахисні плити	Фарби інтумесцентного типа
Клас вогнестійкості	до R240	до R300	до R90
Умови експлуатації по ЕТАГ 0181)	Y, Z1, Z2	X, Y, Z1, Z2	Z1 (с захисним покриттям), Z2
Коефіцієнт димовидалення, м ² /Г	0,5 - 1	0,5 - 1	500 - 700

Переваги	Висока межа вогнестійкості, низька вартість матеріалу, екологічність при експлуатації і відсутність токсичних продуктів горіння, можливість застосування на відкритому повітрі	Висока межа вогнестійкості і термін експлуатації, підвищений захист від вібрацій за рахунок механічних кріплень до конструкцій, ремонтоздатність, відсутність корозійної дії на метал, хороші декоративні властивості, екологічність при експлуатації і відсутність токсичних продуктів горіння, точний контроль товщини вогнезахисного шару, сухий спосіб монтажу	Мінімальна товщина і вагове навантаження на конструкцію, технологічність робіт по вогнезахисту, ремонтоспроможність, підвищений захист від вібрацій, хороші декоративні властивості
Недоліки	Трудомісткість робіт по нанесенню, складність відновлення і ремонту, низькі декоративні якості, слабка адгезія до поверхні, знижений захист від вібрацій	Необхідність улаштування спеціальних кріпильних систем і елементів, обмежене використання для вогнезахисту конструкцій складної конфігурації цієї	Обмежені умови експлуатації і вогнезахисна ефективність, висока токсичність продуктів горіння
Область застосування	Для конструкцій звичайної конфігурації (колони, балки, ригелі)	Для конструкцій нескладної конфігурації (колони, балки)	Для конструкцій будь-якої конфігурації цієї (колони, балки, ригелі, ферми, зв'язку і т.п.)

¹⁾ Типи умов експлуатації вогнезахисних покриттів: X - в будь-яких умовах (як всередині приміщень, так і поза приміщеннями, в умовах навколишнього середовища); Y - всередині приміщень або в напівзакритих приміщеннях з частковим впливом навколишнього середовища (температура нижче 0 °С, обмежений вплив ультрафіолетового випромінювання), але без впливу дощу; Z1 - всередині приміщень з підвищеною вологістю повітря, за винятком тих, які призначені для експлуатації при температурі нижче 0 °С; Z2 - всередині приміщень без впливу підвищеної вологості повітря, за винятком тих, які призначені для експлуатації при температурі нижче 0 °С.

Підбір вогнезахисних засобів може бути здійснено з ряду матеріалів, сертифікованих в Україні та пройшли випробування відповідно до ДСТУ Б В.1.1-17, ДСТУ Б В.1.1-13 та ДСТУ Б В.1.1-14. Дані, отримані після проведення випробувань відповідно до ДСТУ Б В.1.1-13 і ДСТУ Б В.1.1-14, менш інформативні і в загальному випадку являють одне значення товщини

вогнезахисного покриття для сталевій конструкції з певним коефіцієнтом перетину при досягненні критичної температури, що дорівнює (500 ± 15) °С.

Способи вогнезахисту сталевих конструкцій визначаються при проектуванні конкретного об'єкта з урахуванням наступних умов:

- необхідний клас вогнестійкості конструкцій відповідно до ступеня вогнестійкості будівлі;
- тип конфігурації сталевією конструкції і її розташування в просторі;
- коефіцієнти перетину і критичні температури сталевих елементів;
- обмеження по навантаженню вогнезахисного покриття на конструкції;
- умови проведення будівельно-монтажних і вогнезахисних робіт;
- необхідні терміни проведення вогнезахисної обробки;
- естетичні та екологічні характеристики вогнезахисного покриття;
- умови експлуатації вогнезахисного покриття;
- вартість вогнезахисної обробки, що включає ціну вогнезахисного матеріалу і витрати на роботи з вогнезахисту.

Згідно зі статтею 11 «Ліцензування діяльності з надання послуг і виконання робіт протипожежного призначення, сертифікація та контроль продукції на відповідність вимогам пожежної безпеки» Закону України «Про пожежну безпеку», господарська діяльність, пов'язана з наданням послуг і виконанням робіт протипожежного призначення, в тому числі проектування вогнезахисту, здійснюється на підставі ліцензій, які видаються в установленому законодавством порядку.

Більш докладно умови діяльності виконавців робіт з вогнезахисту об'єктів визначені в «Ліцензійних умов провадження господарської діяльності з надання послуг і виконання робіт протипожежного призначення». В даному документі зазначено, що до вогнезахисних робіт і послуг, які виконуються в межах діяльності протипожежного призначення, відносяться:

- проектування систем вогнезахисної обробки будівельних конструкцій;
- захист вогнезахисними матеріалами металевих, залізобетонних та інших конструкцій;
- оцінка протипожежного стану об'єктів;
- проведення випробувань вогнезахисних речовин, матеріалів, будівельних конструкцій і виробів на відповідність вимогам пожежної безпеки.

Вогнезахисні роботи виконуються на підставі **проекту проведення вогнезахисних робіт**. НАПБ Б.01.012 встановлюють основні вимоги щодо проектування вогнезахисту будівельних конструкцій.

Проектування вогнезахисту несучих сталевих конструкцій на увазі розробку проектної документації для будівель і споруд, яка здійснюється в кілька етапів.

1. Складання технічного завдання та техніко-економічного обґрунтування заходів з вогнезахисту, в якому позначаються основні параметри вогнезахисних робіт:

- необхідну межу вогнестійкості сталевих конструкцій;
- система вогнезахисту із зазначенням ґрунтувальних і покривних матеріалів;
- найменування матеріалу для вогнезахисту і товщина реактивного або пасивного вогнезахисного покриття, які
- відповідають необхідним межам вогнестійкості.

2. Створення попереднього технічного проекту і складання кошторисної документації на вогнезахисні роботи.

3. Розробка проекту проведення робіт з вогнезахисту. Основні вимоги до проекту викладені в п.6 НАПБ Б.01.012, де визначені вимоги до основних розділів, що містяться в проекті.

Пояснювальна записка. Ця частина проекту містить:

- загальні положення вогнезахисту, ступінь вогнестійкості будівлі і прийнятий при цьому межа вогнестійкості сталевих конструкцій;
- обґрунтування застосування конкретного вогнезахисного матеріалу із зазначенням технічної документації виробника (позначення і найменування ТУ, ДСТУ, ГОСТ та т. Д.), Сертифікат відповідності на застосовуваний вогнезахисний матеріал, при необхідності - протокол вогневих випробувань;
- основні фізико-хімічні характеристики запроєктованого вогнезахисного матеріалу, умови і терміни його експлуатації;
- опис виконання вогнезахисних робіт з посиланням на Регламент робіт з вогнезахисту в частині технології робіт - підготовки поверхні сталевих конструкцій, визначенні допустимих видів ґрунтувальних покриттів для металевих конструкцій і захисних покривних матеріалів, докладному описі інструкції по застосуванню з конкретними рішеннями в питаннях охорони праці;
- розрахункова частина, в якій наводиться розрахунок площі поверхні сталевих конструкцій, що підлягає вогнезахисту, розрахунок витрати вогнезахисного матеріалу. Обсяг вогнезахисних робіт розраховується в квадратних метрах поверхні, що покривається за кресленнями і специфікаціями елементів конструкцій з урахуванням фасонних виробів.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Чому потрібно обирати тип вогнезахисного покриття?
2. Назвати основні вимоги до захисних покриттів при проектуванні будівельних конструкцій
3. Пояснити, чому розробляється проект проведення вогнезахисних робіт?

8. ВОГНЕЗАХИСТ ДЕРЕВИНИ

Дерево є найпоширенішим матеріалом використовуваним, як при будівництві, так і для внутрішньої обробки будинку або іншого приміщення. Але нарівні з величезними перевагами, існує і найголовніший його недолік - це горючість. Цю проблему намагалися вирішити ще в античні часи, коли пожежі стирали з лиця землі цілі поселення і навіть міста. У той час, в основному, деревину просочували розчинами на основі різних солей або розведеним оцтом. І хоча ці суміші використовувалися, в основному, для військової техніки (щити, тарани, облогові машини), тим не менш, це були найперші захисні покриття від дії вогню.

Сучасні вогнезахисні покриття мають більш складний багатокомпонентний склад, і виготовлені за новітніми хімічними технологіями, що істотно збільшує ефективність захисту від пожежі. Завдяки поверхневому шару, ці захисні матеріали зберігають більш глибокі шари деревини від горіння за рахунок утворення на поверхні дерева негорючих речовин.

Горіння деревини - безперервний багатостадійний процес, що включає акумуляцію теплової енергії від джерела запалювання, термічний розклад матеріалу (піроліз) з виділенням летких продуктів і утворенням твердого вуглецевого залишку, займання горючих летких продуктів піролізу, їх горіння, безполуменеve горіння вугілля.

Займанню деревини передуює стадія термічного розкладання. В процесі нагрівання з деревини виділяються газоподібні продукти: нижчі вуглеводні, водень, оксид і диоксид вуглецю. Твердий залишок являє собою, в основному, деревне вугілля. Запалювання летких горючих продуктів призводить до їх займання. Швидкість реакцій в газовій фазі на кілька порядків вище швидкості в конденсованій фазі. Тому визначальну роль при горінні деревини відіграє процес газифікації, який, в свою чергу, залежить від умов створення прогрітого шару.

Термічне розкладання целюлози деревини вельми чутливо до зовнішніх умов: швидкості нагріву, складу навколишнього середовища та ін. Процес розкладання вище 230 °С протікає в чотири стадії: перша представляє собою внутрішню молекулярну реакцію дегідратації целюлози; друга включає розрив зв'язків С-О з розвитком деполімеризації і утворенням левоглюкозану; третя - розкладання продуктів дегідратації з утворенням вугілля і летючих органічних продуктів; четверта - утворення оксиду і діоксиду вуглецю, води і водню.

Особливість процесу горіння полягає в тому, що частина тепла, що виділяється при горінні, поступає на нагрівання нових ділянок деревного матеріалу. Якщо цієї енергії досить для піролізу і спалахування, то при достатності кисню процес отримує ланцюговий розвиток.

Горіння дерев'яних матеріалів є гомогенним і гетерогенним одночасно. При чисто гетерогенному горінні процес протікає на межі розділу фаз, коли до поверхні підводиться достатня кількість окислювача, а продукти самостійно вступають в реакцію з киснем повітря, що призводить до гомогенного горіння. В цьому випадку поверхня розділу між реагентами відсутня. На процес горіння істотно впливає щільність деревини. При зниженні щільності збільшується пористість деревини та вміст у ній кисню повітря, в результаті чого створюються передумови для тління (горіння без полум'я).

Частинки диму сприяють горінню деревини. При інтенсивному сажоутворенні випромінювальна здатність полум'я збільшується в кілька разів, в результаті зростає зворотний тепловий потік, що призводить до посилення теплопередачі на поверхню деревного матеріалу.

В умовах пожежі незахищені дерев'яні конструкції досить легко займаються, що є головною причиною їх обвалення і чималого збитку. Тому актуальною проблемою є забезпечення захисту деревини від вогню. Основними шляхами захисту деревини є:

1) зниження швидкості термічного розкладання для зменшення виходу горючих продуктів в газову фазу

2) зміна складу продуктів термічного розкладання в бік збільшення утворення негорючих продуктів.

Для досягнення цих цілей деревину модифікують різними засобами вогнезахисту. До них відносяться: вогнезахисні покриття, лаки, емалі, обмазки, а також різноманітні просочення.

Існує два основних способи вогнезахисту деревини. Один з них полягає в нанесенні на поверхню деревини термоізоляційного шару, який на певний час оберігає деревину від термічного розкладання. За цим способом діють всі види покриттів. Принципово відмінний спосіб захисту полягає в тому, щоб, незважаючи на прогресуюче розкладання деревини, не допустити полум'яного горіння продуктів розкладання, тобто горіння не поширюватиметься за межі дії джерела горіння. Це досягається зменшенням поверхні газифікації шляхом покриття деревини тонкою газонепроникною плівкою (наприклад, розплавом солей). До останнього способу захисту деревини від вогню відносять всі види просочень.

Вогнезахисна ефективність складів оцінюється на установці КТ (керамічна труба) на підставі втрати маси зразками. При втраті маси не більше 9 % склади відносяться до I групи вогнезахисної ефективності (група важко горючих матеріалів). При втраті маси понад 9 %, але не вище 25 % - склади відносять до II групи вогнезахисної ефективності (група важкозаймистих матеріалів). При втраті маси більш 25 % вважається, що даний склад не є вогнезахисним.

8.1. Вогнезахисні покриття по деревині

Розрізняють здатні до случення, вогнетримувальні і металізовані покриття. Нанесення покриттів на поверхню деревини запобігає або

уповільнює загоряння і гальмує швидкість поширення полум'я по поверхні.

Вогнезахисними факторами тут є:

- 1) теплоізоляційний шар, що уповільнює прогрівання деревини;
- 2) екрануючий шар, що відбиває теплове випромінювання полум'я;
- 3) ізолюючий шар, що утруднює вихід горючих летких продуктів і доступ кисню до поверхні горіння;
- 4) негорючі гази, що виділяються при термодеструкції покриття, розбавляють горючі леткі продукти і інгібують ланцюгові радикальні процеси горіння, які спостерігаються при термічному розкладанні спеціальних добавок покриттів;
- 5) каталізатори, що утворюються з компонентів покриття і змінюють напрямок піролізу речовин деревини за механізмом дії ефективних антипіренів.

Для покриттів, що спучуються, компоненти (і їх співвідношення) підбирають так, щоб створити умови для утворення дрібно поруватої піни з хорошими теплоізоляційними властивостями, які зберігаються при високих температурах. Органічні амідні або аміні при високотемпературному впливі розкладаються з утворенням аміаку, диоксиду вуглецю, азоту. Ці гази спінюють покриття, яке вже розм'якшується до цього моменту. Карбамід, диціандіамід, меламін, уротропін і ін. при нагріванні не тільки утворюють гази, а й надають пластифікуючу дію і, крім того, сприяють реакції взаємодії гідроксильних груп поліолів і фосфорних кислот.

Хорошими теплоізоляційними властивостями володіють склади на основі поліфосфатів епоксидних і фенолоформальдегідних смол. Для стабілізації спученого покриття в високотемпературних умовах вводять аеросил, перліт, оксиди деяких металів. Іноді в вогнезахисні покриття додають пігменти, загусники, розчинники. Компоненти «працюють» в умовах високотемпературного нагріву в послідовності, що забезпечує вивільнення фосфорних кислот, дегідратацію і етерифікацію поліолів, розм'якшення композиції, виділення газів для спінювання, формування

вуглецево-фосфорного залишку і спінювання маси, що карбонізується, негорючими газами і водяними парами, гелеутворення і тужавіння спіненого шару. Така послідовність забезпечується відповідними температурними параметрами компонентів і швидкістю процесів.

Менш ефективні вогнезатримуючі і металізовані покриття. Вогнезатримуючі покриття для теплоізоляційного ефекту наносять більш товстим шаром. Металізовані покриття за рахунок теплопровідності на локальній ділянці матеріалу тимчасово виключають досягнення критичних умов горіння. Обидва види покриттів ускладнюють дифузію кисню повітря до поверхонь горіння матеріалу і надходження палива (у вигляді продуктів терморозкладання) в зону полум'я. До покриттів (робочих складів, що створюють в результаті вогнезахисної обробки шар на поверхні об'єкта вогнезахисту) відносяться вогнезахисні лаки, фарби, обмазки і ін.

Основу лакофарбових матеріалів складають синтетичні плівкоутворювальні речовини - олігомери і полімери. Їх горіння відрізняється від горіння деревини майже удвічі більшим тепловим ефектом процесу, великою витратою повітря на згорання і схильністю до інтенсивного димо- і сажоутворення. У рецептуру лаків часто включають полівінілхлорид, полістирол, карбамідні смоли. Вогнезахисні лакофарбові матеріали сприяють локалізації розвитку горіння, уповільненню швидкості розповсюдження полум'я, що дає час для підключення активних засобів пожежогасіння. Але при тривалій дії високих температур вони втрачають адгезію до підкладки, оголюючи горючий матеріал. Тому самостійно вони використовуються або для зовнішнього фарбування дерев'яних будівель, де в разі пожежі значний тепловідвід відбувається за рахунок холодних мас навколишнього повітря, або для внутрішньої обробки як вологозахисту просоченої антипіренами деревини.

Вогнезахисні покриття розрізняються за типом зв'язуючого. Як правило, головною складовою вогнезахисних силікатних покриттів (ПО-СК) служить натрієве (калієве) «рідке скло» - зв'язуюче для механічної суміші

антипіренів і волокнуватих матеріалів. Рецептури будь яких силікатних складів побудовані на подібній схемі, різним може бути тільки склад пігментів для офарблення готових покриттів. Якщо до складу силікатної основи додають добавки, що вигоряють, стабілізуючі матеріали, мінерали, що спучуються (наприклад, вермикуліт), то виходить високо в'язка композиція - вогнезахисна мастика (рис.8.1).

До полімерних вогнезахисних покриттів відносять препарати (наприклад, Pyrotech), де в якості зв'язуючої суміші антипіренів і волокнистих складових використовують меламіноформальдегідні смоли, суміші фенольної і акрилової смол і т.п. Фарби на карбамідній основі (Баррієр 87) в поєднанні з ортофосфатами найбільш ефективні, проте їх застосування, як і силікатних фарб, обмежене через високу розчинність в воді з утворенням кислого або лужного середовища.



Рис.8.1 - Спучені покриття по деревині

8.2. Вогнезахисні просочення

Вогнезахисна обробка деревини різними видами покриттів, тобто створення захисного шару на поверхні деревини, не є цілком надійним засобом її захисту на тривалий час експлуатації, по-перше, через невисоку

міцність всіх видів силікатів, а по-друге, через невисокі адгезійні властивості силікатних композицій по відношенню до деревини. Більш дієвим способом захисту деревини є просочення її антипіренами, при цьому вогнезахисні речовини проникають всередину деревини, заповнюючи пори і оточуючи волокна.

Для просочення деревини використовують розчинні у воді солі здатні плавитися при нагріванні, покриваючи волокна деревини захисною плівкою розплаву або виділяючи кристалізаційну воду, або розкладатися з виділенням великої кількості негорючих газів, які екранують поверхню деревини від кисню повітря і розбавляють горючі продукти розкладання деревини. Комплекс цих властивостей призводить до того, що при наближенні джерела вогню до деревини займання продуктів розкладання деревини не відбувається. Вогнезахисне просочення поділяється на поверхневе, при якому вогнезахисні речовини проникають в поверхневий шар деревини на глибину до 2-7 мм, і глибоку (вище 10-12 мм).

Поверхневе (капілярне) просочення наноситься на поверхню деревини пензлем або шляхом розбризкування фарбопультотом. Воно не викликає зниження міцності і не створює внутрішніх напружень. Завдяки цим якостям, а також простоті нанесення, поверхнєві просочення найбільш поширені. При цьому способі антипірени проникають в результаті дії капілярних сил на глибину 3 мм (для тих зон, що легко просочуються) і 1 мм (для зон, що трудно просочуються).

Глибоке просочення - обробка деревини просочувальними розчинами з метою введення вогнезахисних засобів в об'єм деревини. Глибоке просочення деревини більш ефективно в порівнянні з поверхневим (проникає на глибину понад 10 мм). Основна його перевага полягає в збереженні текстури деревини. Однак просочення ефективно лише при великій концентрації антипіренів. Це призводить до обваження деревини, погіршення її властивостей як природного полімерного композиту. Більше погіршується еластичність, збільшується гігроскопічність і крихкість

деревини, що відбивається на економічних показниках захисту, особливо з урахуванням технологічних труднощів введення великих кількостей золей в деревину. Застосовують наступні види глибокого просочення: просочення під тиском, методом гарячо-холодних ванн, автоклавно-дифузійне просочення.

Просочення під тиском здійснюється сольовими антипіренами (МС, ПП, Сенеж-ПРО, ОЗП-Д) в спеціальних камерах, що забезпечує отримання тонких і щільних вогнезахисних оболонок на поверхні конструктивних елементів. Запропоновано різні режими глибокого просочення під тиском внаслідок того, що різні породи деревини просочуються неоднаково. Легко просочуються вільха, бук, береза, осика, сосна; трудно просочуються - ясен і дуб.

Просочення методом гарячо-холодних ванн полягає в почерговій обробці деревини гарячими і холодними розчинами сольових антипіренів. При знаходженні в гарячому розчині відбувається видалення з пор деревини повітря і водяної пари. При подальшому охолодженні в порах деревини утворюється розрідження, що дозволяє проникати в них вогнезахисним розчинам.

При автоклавно-дифузійному просоченні деревина піддається обробці антипіренами в умовах послідовної зміни тиску в автоклаві. Розроблено кілька режимів дифузійної витримки деревини.

Найбільш розповсюджені сольові антипірени. В основному, це комбінації діамонійфосфату, хлориду або сульфату амонію, фториду натрію, фосфорних кислот, сечовини, ПАР (в основному, сульфонолу) і ін. компонентів. З них можна створювати численні комбінації, сольові інгредієнти дешеві і легко готуються. З просочувальних складів, до сольових антипіренів належать: МС, ПП, САИ, Файрекс, Сенеж-ОБ, ОЗП-Д. Розчини сольових композицій проникають всередину, промочуючи поверхневий шар деревини. Після випаровування води - носія антипірена - сольові складові залишаються серед волокон клітковини, завдяки чому створюється захисний

шар. Вогнезахисні засоби на основі фосфорної кислоти і сечовини (Пірілакс, Сенеж-ОБ) для створення трудногорючості деревини повинні проникати на достатню глибину.

Крім сольових антипіренів застосовують антипірени-реагенти, що перетворюють клітковину поверхневого шару деревини в важко займисту сполуку. В основному це комбінації таких компонентів, як діалкілфосфіти (Пірілакс), аміни, дикарбонові кислоти, амідні карбонових кислот, поліфосфати натрію і амонію, сполуки фенолу та ін. Переваги таких складів (у порівнянні з сольовими) полягають в довговічності вогнезахисної обробки і в тому, що оброблені цими антипіренами дерев'яні конструкції можна покривати будь-якими видами лакофарбових матеріалів за винятком це цементних компаундів. До таких складів реагентів відносяться: ТЛІМС® ВОГНЕСТОП20, Фобос-7, ЕСМА, Пірілакс.

Аналіз шляхів удосконалення вогнезахисних просочувальних складів, їх застосування в будівельній справі для підвищення протипожежної стійкості конструкцій і виробів з деревини показав, що пріоритетними є склади, здатні при мінімальних витратах забезпечити необхідні параметри вогнезахисту не знизивши і не погіршивши при цьому експлуатаційних властивостей деревини.

Найбільш ефективними сповільнювачами горіння деревини є фосфорні сполуки. З неорганічних сполук найбільшого поширення набули ортофосфорна кислота, з конденсованих фосфорних кислот - пірофосфорна і тріполіфосфорна кислоти. Також широко застосовують дигідрофосфат натрію, поліфосфати і триполіфосфат. Останні являють собою натрієві солі, отримані сплавленням пірофосфату і метафосфатів натрію. Поряд з поліфосфатами натрію в якості антипіренів використовують також поліфосфати амонію з вестен вогнебіозахисні складу на основі поліфосфата амонію, що включає сечовину і фторид. Можливо використання поліфосфата амонію в комбінації з такими компонентами як целюлоза, поливінілацетат і поліуретан.

Останнім часом як біопірен застосовують алкіл- і діалкілфосфіти. Однак описані варіанти просочувальних складів неможливо застосовувати в умовах будівельного майданчика при негативних температурах. Крім того, при малих витратах антипіренів їхня вогнезахисна ефективність невелика.

При використанні комплексних сполук, які містять модифікований коксоутворювач, антипірен і антифриз, можна отримати атмосферостійкі склади, здатні при мінімальних витратах антипірену перевести деревину в групу слабо горючих матеріалів, не знизивши при цьому її експлуатаційні властивості, і придатних до застосування аж до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як коксоутворювач використовують модифікований вуглевод, що відповідає загальній формулі $(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z)_n$, де $n > 10000$. Модифікування вуглеводу - гідроліз в присутності мінеральної кислоти - проводиться для забезпечення капілярного просочення. Як антифриз застосовують граничний двоатомний спирт-гліколь. У першому варіанті рецептури антипіреном служить еквімолярна суміш діетілфосфіта з діетиламіном. У другому варіанті в якості антипірену виступає еквімолярна суміш діетілфосфіта з карбамідом і малеїною кислотою. У третьому варіанті антипіреном є еквімолярна суміш діетілфосфіта з диметилформамідом і малеїною кислотою.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Які методи нанесення захисних покриттів використовують для захисту деревини?
2. Назвіть основні способи просочення деревини.
3. Назвіть найпоширеніші марки вогнезахисних складів для захисту деревини.
4. Чим відрізняється капілярне просочення деревини від глибокого?
5. Які речовини сповільнюють горіння деревини?

9. ІННОВАЦІЙНІ ТЕКСТИЛЬНІ ВОГНЕ- І ТЕРМОСТІЙКІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СПЕЦОДЯГУ І ЗАСОБІВ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ

Захист людини від різних негативних факторів є першочерговим завданням, і в цій області технічний текстиль займає особливе місце.

Для виготовлення спеціального одягу повинні використовуватися матеріали і тканини, які мають цілий комплекс захисних властивостей від впливу наступних вражаючих факторів:

- лазер-іонізуючого опромінення (зварювання) і бризок розплавленого металу;
- підвищеної температури протягом тривалого часу;
- високих температур робочих середовищ і поверхонь, навколишнього повітря, несподіваного займання.

В Україні для створення захисного одягу, в основному, використовуються натуральні волокна, захисні ефекти яких визначаються вагою і спеціальним просоченням, і спеціальні синтетичні волокна і нитки з підвищеними факторами захисту, які переробляються або в чистому вигляді, або в суміші з іншими, в тому числі натуральними волокнами і нитками.

В останнім часом за кордоном для захисного одягу найчастіше використовуються вогнестійкі волокна торгових марок Номекс (Nomex), Кевлар (Kevlar), Кермель (Kermel). Одяг з них має постійний вогнезахист в процесі експлуатації, має хорошу стійкість до різних хімічних реагентів, помірно виділення токсичних газів в полум'я. Такий одяг легкий і комфортний і має великий термін служби.

Відома міжнародна фірма Klorman International застосовує в нових розробках спеціального вогнезахисного одягу бавовняні тканини FlameSafe з добавкою негорючого волокна Kermel в кількості 30% в поєднанні з вогнезахисним просоченням Proban (Пробан).

Тканини торгової марки Multi Pro володіють вогнезахисними властивостями в поєднанні з антистатичними, масло, водо відштовхувальними, кислото - щелочезахисними властивостями і захистом від електричної дуги.

Відома європейська компанія Carrington Career & Workweer Ltd (Англія) створює вогнезахисні групи тканин також за технологією Proban. Одна з розробок фірми - це тканина, до складу якої входять бавовняне і новітні волокна Protex (Kanecaron, Японія), що володіють вогнестійкістю. Ці волокна під впливом вогню обуглюються, а не плавляться і не утворюють крапельок, що відбувається зі звичайним синтетичним волокном.

Новітньою розробкою компанії Carrington Career & Workweer Ltd в області вогне- та термостійких матеріалів є тканини марки Thermoshield для захисту від великих потоків теплового випромінювання, від іскор металів.

Thermoshield виготовлена зі змішаної пряжі (70% Panox, 30% Kevlar), має поверхневу щільність 260-300 г/м², застосовується для спеціальних накладок. При цьому основа костюма складається з 100% бавовни з просоченням Proban. Костюм з такої тканини призначений для високого рівня захисту від теплових потоків, а також від іскор розплавленого металу і є заміною суконного костюма з накладками з азбесту. Алюмінізоване під вакуумом покриття екранує теплове випромінювання. При виготовленні костюмів застосовуються світловідбиваючі вогнестійкі матеріали Retrolux.

Тканина Flameshield виготовлена з 100%-ної бавовни сатиновим переплетенням з вогнезахисними властивостями за технологією Proban. Вогнезахисна обробка зберігається на первинному рівні навіть після 50 прань і хімчисток, а також при тривалому зберіганні протягом 10 років. Тканина використовується для пошиття костюма зварника. Посилений костюм зварника, виготовлений з вогнезахисної тканини Flameshield з накладками з термостійкої тканини Thermoshield-P, має за даними фірми KI = 55% і відповідає вимогам спеціального одягу для зварника-різьбяра металу, для робітників кольорової та чорної металургії.

Фірма Ten Cate Protect (Голландія) виготовляє вогнезахисні тканини на основі арамідного волокна Nomex. Асортимент вогнезахисних тканин розроблений з трьома ступенями захисту (I, II, III), яка досягається завдяки застосуванню арамідних волокон зі зниженою матеріаломісткістю (180 - 205 г/м²), для забезпечення комфортності при експлуатації на сировинний склад вводять антистатичні компоненти.

Однією з найважливіших проблем виробництва хімічних волокон є створення волокон і ниток, які застосовуються для виготовлення матеріалів, використовуваних в екстремальних умовах і перш за все при високих механічних навантаженнях і підвищеній температурі. Такі матеріали визначають розвиток багатьох напрямків сучасної техніки (вироби авіаційної, космічної та електропромисловості, захисний протибалістичний і негорючий спецодяг та ін.).

У процесі формування хімічних волокон (при витягуванні) відбувається формування їх структури. При цьому за рахунок упорядкованого розташування окремих ділянок макромолекул виникають елементи кристалічної високовпорядкованої структури (кристалітів), відбувається їх орієнтація паралельно осі волокна, а також орієнтація проміжних ділянок макромолекул, що утворюють аморфну (менш впорядковану) фазу. Міцність хімічних волокон і ниток визначаються, перш за все, ступенем досконалості їх структури (співвідношенням кристалічної і аморфної фази, ступенем орієнтації макромолекул і їх агрегатів уздовж осі волокна і т.п.). Ці показники, в свою чергу, залежать не тільки від умов отримання волокна (формування, витягування), але і від особливостей хімічної будови полімеру. Домогтися високої кристалічності і ступеня орієнтації, що забезпечують підвищення міцності і, відповідно, можливість використання волокна у виробках, до міцності яких пред'являються особливо жорсткі вимоги, можна, застосовуючи для отримання волокна жорстко ланцюгових полімерів.

Жорсткість (гнучкість) полімерного ланцюга - характеристика здатності до зміни форми (конформації) ланцюга під впливом тепла і зовнішніх зусиль в результаті внутрішнього обертання окремих частин макромолекули відносно один одного. До цієї групи належать, зокрема, полімери, що містять в основному ланцюгу ароматичні угруповання. За міцності високоміцні синтетичні волокна перевершують більшість волокон чисто текстильного призначення в кілька (а іноді і в десятки) раз:

Волокно	Відносна міцність, сН / текс
віскозне	16-25
триацетатного	11-13
поліамідне	30-75
поліефірне	36-72
кевлар	180-210
СВМ	200-260

Текс - одиниця виміру лінійної щільності (тоніни) волокон і ниток (маса нитки довжиною 1 км, виражена в грамах) .

Для цих волокон характерно також високе значення **модуля пружності**, що гарантує збереження розмірів виробів навіть при значних механічних навантаженнях.

Поняття термостійкості включає, перш за все, стійкість хімічних зв'язків в макромолекулі полімеру в умовах впливу підвищеної температури. До найбільш стійким до термічного впливу структурам, які забезпечують досить високу термостійкість волокна (вище 400 °С), відносяться повністю ароматичні макромолекули або макромолекули, що містять конденсовані ароматичні та гетероциклічні угруповання. І саме ці особливості будови визначають властивості волокон і основні, досить специфічні області їх застосування. Так, високоміцні волокна використовують при отриманні шинного корду, для захисту оптоволоконних кабелів, виготовлення куленепробивного захисного одягу, в якості заміни азбесту в гальмівних колодках і ін., термостійкі волокна - для армування композитів, що застосовуються в авіабудуванні, виготовлення спецодягу (наприклад, для

пожежних), при створенні фільтруючих матеріалів для очищення гарячих газів.

9.1.Класифікація текстильних матеріалів

Залежно від складу волокон текстильні матеріали класифікуються на матеріали з натуральних (бавовняних, вовняних та ін.), штучних (віскозних, ацетатних), синтетичних (поліамідних, поліефірних, поліакрилонітрильних, вуглецевих і ін.) і суміші волокон.

У табл. 9.1 наведені основні види волокон текстильних і нетканих матеріалів, застосування яких в громадських будівлях, побуті, техніці, як захисного одягу може викликати необхідність вогнезахисної обробки з метою пожежної безпеки.

Натуральні волокна існують в природі в готовому вигляді, вони утворюються з природних полімерів, які формуються в рослинах або на шкірному покриві тварин. Так, волокна бавовни, льону складаються з полімеру целюлози, волокна вовни - з полімеру білка кератину, нитки натурального шовку - з полімерів білка натурального.

Штучні волокна отримують в заводських умовах після вилучення та хімічної обробки природних полімерів. Наприклад: з целюлози отримують віскозне, ацетатне, триацетатне волокна, з білків - казеїнове і зеїнове волокна.

Для отримання синтетичних волокон здійснюють синтез нових, що не існують в природі в готовому вигляді, високомолекулярних сполук з низькомолекулярних речовин. Штучні і синтетичні волокна відносяться до хімічних волокон, тому що хімічні волокна - це волокна, виготовлені промисловими способами.

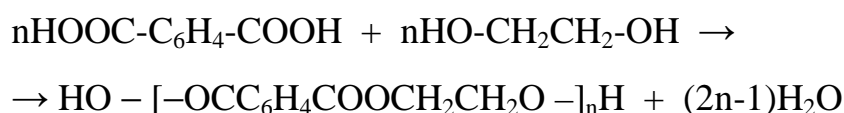
Для виготовлення текстильних виробів використовуються різні види волокон, які відрізняються один від одного за хімічним складом, будовою і властивостями.

Таблиця 9.1.

Основні види волокон текстильних і нетканих матеріалів

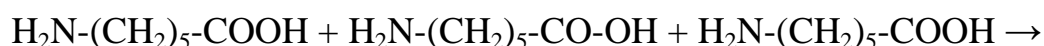
Призначення текстильного матеріалу	Галузь застосування	Вид волокон, що використовуються
Білизна	Постільна білизна для залізничного транспорту, готелів і т.п.	Лляні, бавовняні, поєднання волокон
Декоративні: драпірування, оббивка меблів, сидінь транспорту, гардини, фіранки, шпалери, килимові покриття	Суспільні будинки й споруди, зали для глядачів, транспорт (залізничний, авіаційний, автомобільний)	Лляні, бавовняні, вовняні, штучні, синтетичні волокна
Спеціальний захисний одяг	Спеціальний одяг металургів, автогонщиків, рятувальників і т.п.	Лляні, бавовняні, вовняні, термостійкі, штучні, синтетичні поєднання волокон
Технічні тканини та неткані матеріали	Тепло- і звукоізоляція в громадських будівлях, на транспорті, тенти, укриття, фільтри і т.п.	Лляні, бавовняні, вовняні, термостійкі, штучні, синтетичні поєднання волокон

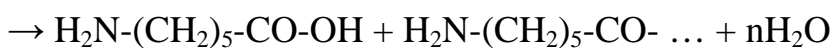
Лавсан (поліетилентерефталат) – представник поліефірів, його отримують реакцією поліконденсації терефталевої кислоти і етиленгліколя:



Лавсанові волокна відрізняються високою міцністю, зносостійкістю, світло- та термостійкістю, мають добрі діелектричні властивості, стійкі до лужних та кислотних розчинів. Застосовується лавсан у виробництві волокон і ниток для виготовлення трикотажу і тканин різних типів (тафта, жоржет, креп, піку, твід, атлас, мереживо, тюль, плащові і зонтичні полотна і т.п.).

Капрон $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{-CO-}]_n$ - представник поліамідів. У промисловості його отримують шляхом полімеризації похідного ϵ -амінокапронової кислоти – капролактаму:





Хоча поліамідні волокна міцніше натурального шовку, трикотаж і тканини, виготовлені з них, значно поступаються за гігієнічним властивостям через недостатню гігроскопічність полімеру.

Текстильні матеріали мають широку область застосування: в якості штор, драпіровок, завіс, матеріалів при виготовленні м'яких меблів, спального приладдя, спеціального захисного одягу і виробів, декоративної обробки різних за функціональним призначенням приміщень. Текстильні матеріали відрізняються за складом, способом виготовлення, структурою й будовою волокон і ниток, а також щільністю і товщиною полотен, що впливає на вибір способу і засоби вогнезахисту. Відомо кілька способів отримання волокон і текстильних матеріалів зі зниженою горючістю:

- використання високотермостійких волокноутворюючих органічних полімерів;
- використання неорганічних волокон;
- модифікація волокноутворюючого полімеру на стадії його синтезу;
- модифікація волокна на стадії його формування шляхом використання стабілізаторів і сповільнювачів горіння реакційного і адитивного типу;
- поверхнева або об'ємна обробка волокон, тканин або готових виробів.

За останні роки, завдяки розвитку хімії полімерів та створенню нових технологій, були розроблені нові матеріали та тканини з синтетичних волокон різної хімічної природи: поліамідні (поліарамідні), поліефірні, поліакріло-нітрильні и т. ін. З розроблених в СНД - це фенілон, терлон, арамід, СВМ, далекого зарубіжжя — номекс, кевлар, конекс тощо.

9.2. Вогнестійкі арамідні та склотканини

Існує багато різновидів арамідних тканин, що відрізняються будовою волокон, типом плетіння ниток, щільністю та іншими властивостями.

Кевлар. Перший арамідний волокнистий продукт під назвою кевлар зробили в США в 1964 р. (розробник - компанія DuPont). Волокна використовували для виробництва шин, бронежилетів, касок. З кевлара шили дуже міцні робочі рукавички. Тканина добре переносить короткочасні термічні навантаження.

Номекс. Номекс теж вироблений в 1960-х р. в США компанією DuPont. Він еластичний, може витримувати великі термічні навантаження. Міцність номексу трохи нижче, ніж у кевлара, а стійкість до згинання в 3 рази більше. Номекс обвуглюється при температурі 370 °С. Застосовують тканину для пошиття спеціального одягу, що захищає від дії високих температур.

Тварон роблять в компанії Тейджін Арамід, виробництва якої розташовані в Нідерландах, Японії. За якістю тканина аналогічна кевлару. Легка вага, висока пружність, міцність, інертність до хімічних реагентів, діелектрична і термічна стійкість роблять тварон унікальним.

З **арамідних волокон** роблять кілька видів різної продукції. Багато переваг притаманні всій групі матеріалів:

- Дивовижна міцність, яка значно перевищує характеристики міцності сталі;
- Маленький вага. Арамідні тканини набагато легше скловолоконних матеріалів;
- Здатність зберігати захисні якості при дуже високих температурах. При температурі менше 0°C захисні здатності посилюються;
- Нездатність горіти і плавитися;
- Величезна стійкість до механічного впливу. Тканина здатна захистити від куль;
- Абсолютна інертність до дії мікробів;
- Здатність зберігати форму весь період експлуатації.

Арамідним тканинам притаманні деякі недоліки:

- При намоканні в воді міцність втрачається. Відновлюється після висихання матеріалу.
- Арамідні тканини старіють. Для збільшення терміну експлуатації матеріал додатково просочують. Виробники дають гарантії збереження якості протягом 10 років.
- Деякі види арамідних матеріалів чутливі до дії сонця.

Склотканини - тканини, виготовлені зі скловолокна. Такі тканини мають надзвичайно високу хімічну стійкість. Тому їх застосовують в хімічній промисловості в якості фільтрів кислот, лугів і хімічно активних газів. У результаті хорошої вогнестійкості склотканини застосовують для пошиття одягу пожежних і електрозварників, театральних завіс, драпіровок, килимів і інш.

Серед основних переваг склотканини слід назвати абсолютну безпеку щодо займання, підвищену стійкість до корозійних процесів і дії хімічних агентів, можливість експлуатації в широкому температурному діапазоні (до 550 °С), підвищену зносостійкість і тривалий експлуатаційний період.

Кремнеземна склотканина відрізняється найвищою стійкістю до температурних впливів. При тривалому впливі вона витримує до 1000 °С, а при короткочасному – більш високі температури. Також вона стійка до впливу вологи і радіоактивного випромінювання.

Базальтові склотканини відрізняються високою термостійкістю. Вони зберігають свої властивості при температурних коливаннях до 700°С.

9.3. Шляхи підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів

Вогнестійкі захисні покриття широко застосовуються для зниження пожежної небезпеки тканин, виробів з них, а також килимових текстильних покриттів. Завдяки нанесенню таких покриттів знижується вірогідність загоряння текстильних матеріалів від низькокалорійних джерел запалювання, наприклад, палаючих сірників або сигарет. У разі виникнення великих пожеж

ці покриття обмежують поширення вогню по поверхні, знижують димоутворення.

Для зниження пожежної небезпеки тканин в їх складі використовують термостійкі полімерні матеріали та волокна, що містять стабілізатори чи сповільнювачі горіння. Однак застосування модифікованих волокон може бути успішним при виробництві килимових покриттів або завіс, але не завжди доречно при створенні оббивних тканин. У цьому випадку використовують вогнестійкі просочувальні склади, що не міняють зовнішній вигляд тканини.

Основними вимогами, що пред'являються до вогнестійких покриттів по тканинах є еластичність, висока адгезія до волокон тканини, стійкість до стирання, вогнестійкість, гідрофобність.

Залежно від складу і поверхні волокон тканини підбираються спеціальні просочувальні склади для забезпечення максимально можливої адгезії покриття по волокнам тканини.

Зменшення пожежної небезпеки тканин проводиться за допомогою поверхневої або об'ємної обробки тканини антипіренами - вогнезахисними засобами на основі інгібіторів.

Різні види інгібіторів при нагріванні гальмують хімічні реакції, дозволяючи знизити або повністю обмежити можливість загоряння тканини. Інгібітори бувають як гомогенними (на основі йоду, фтору), так і гетерогенними (солі лужних металів). Також популярний тригідрат оксиду алюмінію, який є продуктом новітніх розробок. Вогнезахисні просочення «Нортекс» позиціонуються як біопірен для різних видів тканин: вовняних (Нортекс-Ш), синтетичних (Нортекс-С), бавовняних (Нортекс-Х) і килимових покриттів (Нортекс-КП). «Негорін-Тканина» і «Негорін-Тканина-С» призначені відповідно для натуральних і синтетичних тканин.

Для підвищення вогнезахисної дії широко використовуються фосфоровмісні сполуки і композиції на їх основі. В основному, в якості носіїв фосфору у вигляді фосфоній-іона PH_4^+ або фосфіт/фосфат-іонів,

використовуються складні органічні сполуки, здатні полімеризуватися або схильні до поліконденсації, які в поєднанні з оксіпохідними вуглеводнів забезпечують синергетичний ефект вогнезахисту як полімерних, так і текстильних матеріалів. До основних недоліків таких композицій можна віднести гетерофазний склад гібридних композицій, дефіцитність і дорожнечу вихідних синтетичних матеріалів, а також виділення в атмосферу канцерогенних і отруйних речовин при різкому нагріванні композицій.

Досить ефективні композиції на основі гелів SiO_2 , отриманих з кремнійорганічних прекурсорів, як чистих, так і модифікованих полікарбонатами, а також містять щеплені карбоксильні групи. При використанні модифікованих кремнійорганічних сполук в поєднанні з фосфорорганічними компонентами в присутності оксо- або гідроксисполук вогнезахист тканин найбільш ефективний. Однак, через підвищену складність процесу приготування таких композицій стабільність їх фізико-хімічних властивостей викликає деякі сумніви.

Створення вогнезахисних просочувальних композицій для захисних костюмів пожежних є актуальним напрямком досліджень. Такі покриття повинні мати високу адгезію до зовнішнього шару захисного костюма, еластичністю, вогнестійкістю і високими фізико-механічними властивостями.

Відомо, що просочення зовнішнього шару захисних костюмів розчинами полімерів на основі фторорганічних або силіконових з'єднань підвищує їх водо- і мастилостійкість, проте ці сполуки містять в своєму складі шкідливі речовини, що виділяються при температурі спалаху. Кремнеземисті покриття витримують високі температури, не запалюючись і не виділяючи шкідливих речовин, проте не володіють еластичністю, а міцність їх зчеплення з матеріалом основи залежить від величини усадки при тривалому нагріванні. Гібридні кремнійорганічні покриття характеризуються високою адгезією до різних поверхонь (металевих, керамічних, скляних і т.д.), однак величина їх усадки при термообробці залежить від складу.

Вогнестійкі силоксанові покриття по костюмах пожежних тонким шаром покривають кожне волокно ниток тканин і тому еластичні. Рівне суцільне покриття забезпечує захист тканини від дії вогню.

Одним з найбільш актуальних напрямків досліджень є створення еластичних вогне- та абразивостійких покриттів по тканинах, застосовуваних для виготовлення захисних костюмів пожежних. Захисний костюм повинен не тільки захищати людину від відкритого вогню, а й забезпечувати його термозахист, тому його виготовляють багатошаровим, причому кожен шар має окремі функції: зовнішній шар - тепловідбиваючий і вогнестійкий, проміжний - тепло- та гідроізоляційний, внутрішній шар - водонепроникний. В основному, технологічні рішення з даного питання стосуються структури захисного костюма, складу і функціональної спрямованості його основних шарів. Такі костюми відрізняються складністю конструкції, тому їх складно і коштовно виготовляти. Зовнішній шар (з поліарамідного матеріалу) просочують розчином полімеру на основі фторорганічних або силіконових сполук, наприклад, полімерним складом "Тефлон" (SIBO A.G., Швейцарія) для надання вогнестійких властивостей. Просочення зовнішнього шару захисного костюма розчином полімеру на основі фторорганічних або силіконових з'єднань забезпечує його захист від загоряння через присутність нафтових і/або мастильних продуктів на поверхні шару.

Однак такого роду захист тканини від короткочасного впливу вогню не використовується. Як правило, для костюмів пожежних використовують чисті бавовняні тканини або змішані тканини, що містять до 80% бавовняного і 20% поліестерового волокон. Залежно від застосування тканини випускають різної щільності (300 - 350 г/м²) і використовують або вогнезахисне просочення, або додають до складу ниток тканини вуглецеві волокна, як це робиться на ТОВ ПТО «Талан» (м. Сєверодонецьк).

Звичайні захисні костюми пожежних, так звані бойові костюми («боївки»), мають два шари: захисний гідрофобний і знімну теплоізоляційну підкладку. Як правило, верхній шар боївки просочений різними полімерними

композиціями, що утворюють термостійкі гідрофобні еластичні плівки, які при контакті з вогнем обвуглюються, але не поширюють горіння. При цьому верхній шар костюма частково виходить з ладу. Це призводить до необхідності розробити просочувальні склади на основі сполук, які не горять при контакті з вогнем та при цьому можуть зберігати цілісність покриття. Цим вимогам відповідають кремнеземисті покриття, отримані з гелів полікремнієвої кислоти.

Розробка покриттів із золь-гель передісторією передбачає попереднє вивчення основних процесів, які відбуваються під час одержання золів з кремнійорганічних сполук, а також при їх старінні та переході в гель.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Назвіть основні принципи вогнезахисту текстильних матеріалів.
2. Пояснити принцип дії антипіренів.
3. Назвіть найпоширеніші марки вогнезахисних складів для текстильних матеріалів.
4. Поясніть, що таке кремнеземні склотканини та чим вони відрізняються від кевларових та арамідних тканин?
5. Назвіть основні шляхи підвищення вогнестійкості текстильних матеріалів.

10. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОКРИТТІВ

10.1. Загальна характеристика золь-гель технології, переваги і недоліки, області застосування

Сучасна золь-гель технологія - це спосіб отримання багатокомпонентного гелю високої однорідності і чистоти і подальшого його перетворення в покриття, волокна, субмікронні порошки з контрольованою морфологією і розмірами, щільні і пористі вироби з контрольованою пористістю.

Основними стадіями процесу є: змішування істинних розчинів, утворення і желатинізація золю, утворення гелю.

Вихідними матеріалами для проведення золь-гель процесу служать водорозчинні солі, окисолі і алкоксиди металів. Точне дотримання умов проведення процесу необхідно, оскільки золі не є термодинамічно рівноважними.

Основними недоліками золь-гель технології є тривалість технологічного процесу і значна усадка при синерезисі і термообробці. Але при використанні золь-гель методу забезпечується високий ступінь однорідності суміші, можливість управління розміром частинок і хімічним складом порошку, відсутня необхідність подрібнення, що підвищує чистоту продукту і є безперечними перевагами цього методу. Висока поверхнева енергія гелів сприяє значному зниженню температури спікання.

У першій системі перехід золь-гель здійснюють в два етапи:

1) гідролітична реакція у водному розчині з утворенням водних колоїдних дисперсій (золів) гідроксидів і 2) перехід в гель за допомогою реакцій поліконденсації і дегідратації.

Перший метод широко використовують у промисловості для отримання тонкодисперсних сумішей. Другий метод, в якому в якості вихідних реагентів використовуються алкоголяти металів, також включає два етапи: гідроліз алкоксидів і подальшу поліконденсацію. При цьому істотними факторами є рН середовища, температура і тривалість желатинізації і старіння, концентрація і молярне співвідношення води і алкоголята.

10.2. Механізм гідролізу етилсилікату

Взаємодія алкоксисиланів з водою - складний процес, що включає в себе гідроліз алкоксигрупи і одночасну конденсацію нестійких силанолів, що утворилися, з отриманням силоксанів. Етилсилікат являє собою суміш різних за молекулярною вагою і будовою молекул - похідних ефірів ортокремнієвої

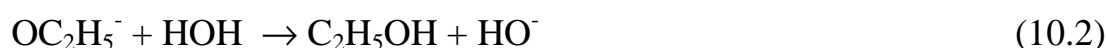
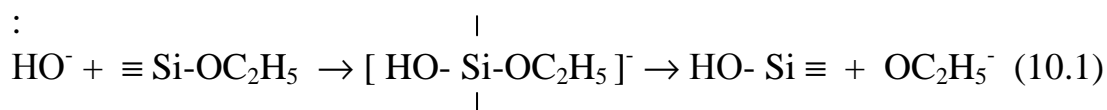
кислоти, що містять лінійні, циклолінійні і розгалужені фрагменти, що ще більше ускладнює процес гідролізу.

Технологічні фактори проведення реакції гідролізу етилсилікату, такі як: співвідношення вихідних компонентів, концентрація і природа каталізатора визначають механізм гідролітичної поліконденсації, і, отже, фізико-хімічні властивості отриманих гідролізатів.

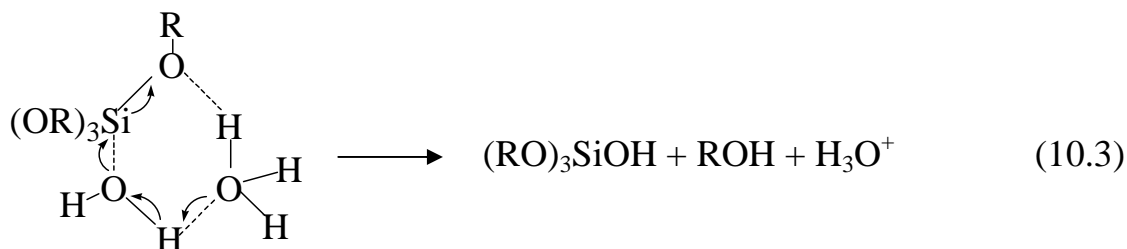
Відомо, що проходження повного гідролізу етилсилікату при значному надлишку води (90 - 95% води на 5 - 10% ЕТС-40) веде до отримання кремнієвої кислоти. Однак експерименти показують, що навіть при проведенні гідролізу великою кількістю води в гідролізаті присутні етоксильні групи. Це пояснюється тим, що кремнієва кислота, яка виділилася в процесі гідролізу, сприяє формуванню на кордоні розділу фаз структурованих полішарів $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, що уповільнюють процес гідролізу. На цій стадії гідроліз йде переважно в орґанофазі (ЕТС), що обумовлює отримання в системах з високим вмістом етилсилікату поліетоксисилоксанів і пояснює залежність ступеня гідролізу і складу продуктів, що утворюються від співвідношення ЕТС/вода. Вивчаючи кінетику процесу гідролізу тетраетоксисилану, автори прийшли до висновку, що збільшення вмісту тетраетоксисилану в системі призводить до зниження енергії активації процесу гідролітичної поліконденсації.

В значній мірі кінетика і механізм проходження реакції гідролізу залежать від рН середовища, що визначається лужними і кислотними каталізаторами.

У лужному середовищі швидкість реакції гідролізу тетраетоксисилану знаходиться в прямій залежності від концентрації лугу і $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Лужний гідроліз тетраетоксисилану представляють як реакцію нуклеофільного заміщення, що йде за схемою



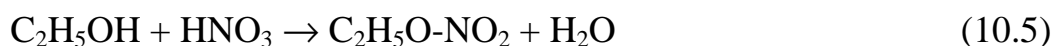
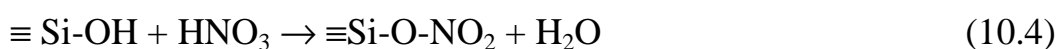
Припускають, що гідроліз тетраетоксисилану в кислому середовищі здійснюється через шестичленні циклічні перехідні комплекси, що включають іон гідроксонію:



Швидкість реакції гідролізу в кислому середовищі в значній мірі залежить від концентрації і виду каталізатора. Підвищення концентрації каталізатора в розчині гідролізату сприяє швидкому проходженню реакції гідролітичної поліконденсації, що полягає в послідовних і паралельних реакціях гідролізу і поліконденсації. При цьому лімітуючою стадією є процес конденсації, а не гідролізу. Тому проведення швидкого гідролізу сприяє отриманню великих полімерних часток, тоді як повільний гідроліз призводить до утворення менш конденсованих полімерів, після сушки отримані таким чином гелі мають тонку структуру.

Механізм гідролітичної поліконденсації тетраетоксисилану визначається також окислювальні властивості кислоти, основністю і геометрією її молекули. Проходження неповного гідролізу тетраетоксисилану в присутності соляної кислоти автори пов'язують з різною геометрією каталізатора і утворюються в результаті реакції сполук.

Азотна кислота як сильний окислювач уповільнює поліконденсацію продуктів гідролізу і утворення просторових структур. Припускають, що азотна кислота може також взаємодіяти з виділяються спиртом і продуктами гідролізу з утворенням полімерів:



Групи Si-O-NO₂ не конденсується з групами ≡Si-OH, перешкоджаючи росту молекулярної маси полімерів.

Тип кислотного каталізатору робить істотний вплив на реакцію гідролізу зв'язку ≡Si - O - E = O (табл.10.1).

Таблиця 10.1

Вплив виду кислотного каталізатора на отримання золю SiO₂

Кислота	Ступінь активності	Процес впливу	Структура гелю
HNO ₃	сильна	- При старінні утворюється просторова сітка з молекул, поперечно сшитих зв'язками Si-O-Si, - Уповільнює процес поліконденсації продуктів гідролізу за рахунок утворення полімерів типу Si-O-NO ₂ , що не конденсуються з групою ≡Si-OH	тонкодисперсна
HCl	сильна	- при старінні утворюється просторова сітка з молекул, поперечно сшитих зв'язками Si-O-Si.	тонкодисперсна
H ₃ PO ₄	слабка	- при старінні відбувається подовження ланцюга.	"Пухка" упаковка
CH ₃ COOH	слабка	- призводить до обриву полімерної ланцюга за рахунок блокування кінцевих гідроксильних груп.	Ланцюгова

Так, використання в якості каталізатора слабкої оцтової кислоти призводить до блокування кінцевих гідроксильних груп і зниження концентрації полімеру.

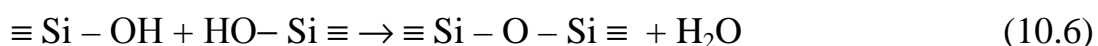
Багатоосновна ортофосфорна кислота сприяє утворенню об'ємних полімерів, гідроліз в яких також утруднений. Однак встановлено, що в присутності ортофосфорної кислоти утворюються сполуки з високим ступенем дисоціації, тим самим підвищується концентрація вільних іонів, отже, прискорюються процеси гідролізу і конденсації.

Таким чином, реакція гідролізу етоксигруп етилсилікату йде послідовно і паралельно з реакцією поліконденсації силанолу з утворенням силоксанових зв'язків. Кінетика і механізм процесу, і, отже, структура і властивості гідролізатів і кінцевих продуктів, визначаються величиною рН, видом каталізатора і співвідношенням вихідних компонентів.

10.3. Особливості процесу поліконденсації кремнієвих кислот

Питанням полімеризації кремнієвих кислот присвячено безліч робіт, і існує декілька гіпотез і теорій, що пояснюють механізм процесу перетворення золю кремнієвої кислоти з рідкого стану в твердий.

Початкова стадія полімеризації кремнеземистих гелів характеризується формуванням первинних частинок кремнезему за рахунок реакції конденсації силанольних груп з утворенням силоксанового зв'язку:



Згідно з літературними джерелами здатність кремнієвої кислоти до полімеризації пояснюється особливістю будови атома кремнію. У переважній більшості своїх з'єднань атом кремнію чотиривалентний і утворює sp^3 -зв'язку.

Однак встановлено, що зв'язку кремнію з атомами кисню, галогенів, азоту та ін. Мають часткової двозв'язності, завдяки утворенню додаткового донорно-акцепторного $p\pi - d\pi$ зв'язку за рахунок перекривання вакантної $3d$ -орбіталі кремнію (атом-акцептор) і $2p$ -орбіталі атома-донора. Підтвердженням такого типу взаємодії може служити зменшення довжини відповідних хімічних зв'язків до величини, меншої суми ковалентних радіусів, і великі кути Si-O-Si зв'язків ($120 - 150^\circ$).

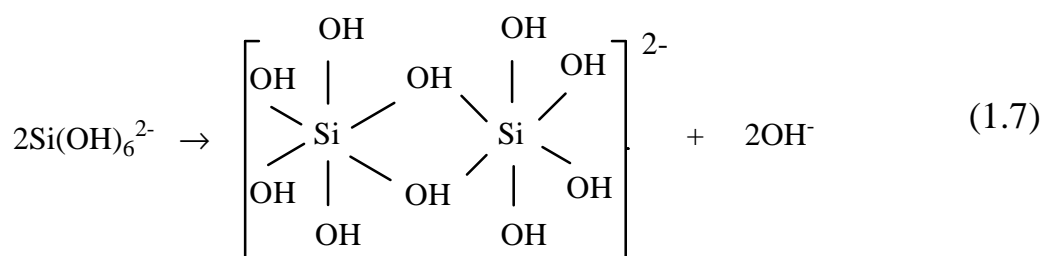
Силоксановий зв'язок є диполем, в якому як електрофільні ($\text{Si} \equiv +$), так і нуклеофільний (O-) центри легко піддаються атакам відповідними реагентами. Нуклеофільній атаці на атом кремнію сприяє його великий атомний радіус (Si - $1,17 \text{ \AA}$), низька електронегативність ($1,80 - 1,89$) і

наявність вакантних 3d-орбіталей. Ступінь рπ- dπ-взаємодії між атомами Si і Про визначається електроноакцепторними властивостями атома кремнію, які залежать від з'єднаних з ним заступників.

Приймають, що в силанольних групах ≡Si-OH тільки одна пара р-електронів атома кремнезему бере участь в рπ- dπ-зв'язуванні, друга пара залишається вільною і визначає Донорна здатність кремнієвих кислот. Доказом донорних властивостей є той факт, що гідроксильні групи полікремнієвих кислот і силанолу вступають між собою в водневі зв'язки. Кисень зв'язку ≡Si-O-Si≡ проявляє слабкі донорні властивості внаслідок значного рπ-dπ-зв'язування його обох електронних пар.

Здатність кремнію до утворення як донорних, так і акцепторних зв'язків, і, отже, до комплексоутворення і визначає механізм полімеризації кремнієвих кислот.

Комплексоутворення кремнієвих кислот супроводжується процесом оляції, тобто процесом утворення олових сполук, в якому атоми Si пов'язані між собою за допомогою місткових олових OH-груп:



Ол-група на відміну від гідроксогрупи є координаційно насиченою щодо кисню, два координаційних місця якого зайняті центральними іонами кремнію обох комплексних ядер, а третє - іоном H+. Оляція супроводжується реакцією оксоляції – процесом відщеплення від кожної олової групи протон перетворює її в місткову оксогрупу.

Згідно, процес конденсаційної полімеризації кремнієвих кислот йде по іонному механізму, тому швидкість полімеризації залежить від рН середовища. Вона мінімальна при рН 2 (ізоелектрична точка кремнезему), в

області нижче рН 2 - пропорційна концентрації іонів водню, здатного формувати активний катіонний комплекс, і вище рН 2 (слабо кисла і лужна середа) каталізатором процесу полімеризації служить іон гідроксилу, який утворює аніонну форму кремнезему .

В області рН нижче 2 кількість силікатних іонів, які виникають, є недостатнім для підтримки помітної швидкості реакції (1.11); вище рН 9 - 10 процес сповільнюється через відсутність не йонізованої ортокремнієвої кислоти. Наведена вище схема (1.11) характеризує полімеризацію кремнієвої кислоти в інтервалі рН = 2 - 10.

Поліконденсація силанольних груп може протікати в напрямку подовження, розгалуження і утворення циклів кремнекисневих ланцюгів. На думку, найбільш вірогідне утворення саме циклічних молекул, зростання яких веде до утворення міцел полікремнієвої кислоти. Частинки золю кремнезему приймають кулясту форму з найменшою поверхневою енергією.

Таким чином, в результаті реакції поліконденсації утворюється макромолекулярна кремнієва кислота, яка при подальшому зростанні перетворюється в «елементарну» колоїдну частинку сферичної форми. Багато дослідників відзначають аморфну будову первинних частинок кремнезолю, що складаються з неправильно упакованих тетраедрів, поверхневий шар яких складається з гідроксильних груп. Однак більш пізні дослідження дають підстави стверджувати, що в процесі полімеризації O-Si-O-ланцюжків відбувається утворення тривимірного ядра, що складається з щільноупакованих тетраедрів SiO₄ з тривимірною структурою типу кристобалита, при цьому частина O-Si-O-ланцюжків і стрічок (периферійні структури) залишається на поверхні сферичної частинки.

10.4 Приготування захисних покриттів по тканинах в використанні золь-гель методу

Гібридні золі на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) і метилтриетоксисилану (МТЕОС) одержували спільним гідролізом вихідних реагентів у присутності етанолу в умовах змінного рН (рис.10.1).

Коагуляцію гідролізату здійснювали шляхом зміни рН середовища за допомогою розчину NaOH або водяного розчину аміаку.

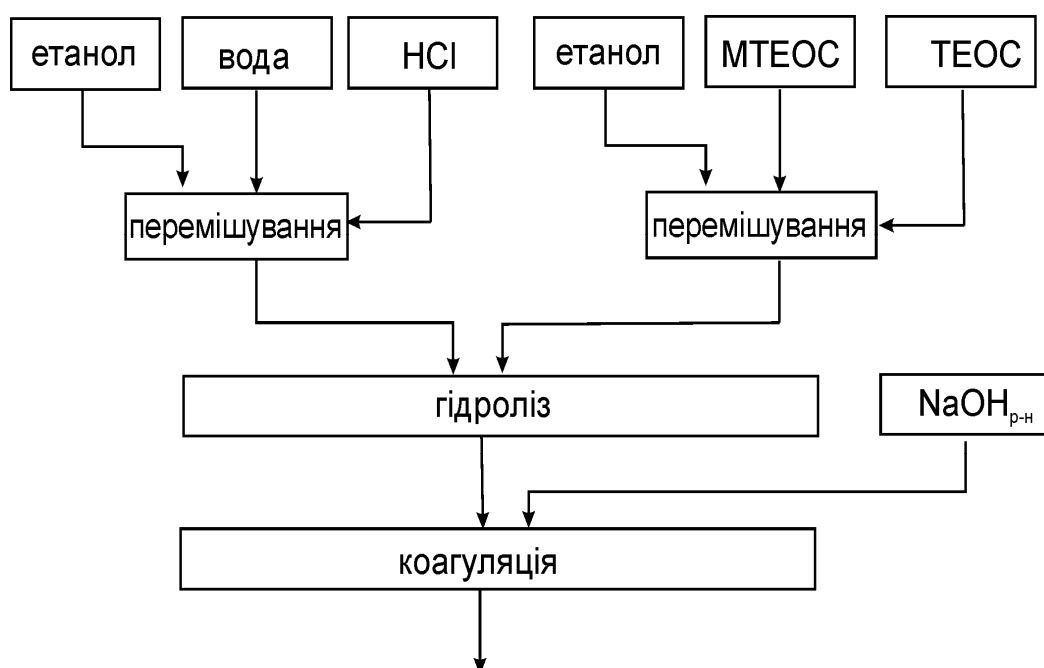


Рис.10.1 - Схема одержання експериментальних гібридних золів

Склади експериментальних золь-гель композицій наведені в таблиці 10.2. Після дозрівання золю протягом 15 - 20 хв композицію наносили на зразки тканин, які застосовуються для виготовлення зовнішнього шару захисного костюма пожежного.

Після просочення й видалення зайвого золю зразки тканин сушили при кімнатній температурі в закритому об'ємі й на відкритому повітрі в умовах природного повітрообміну. Нанесення двох і тришарового покриття проводили з перервами в 5-10 хв для підсушування попереднього шару.

Склади експериментальних гібридних золів

№ п/п	Склад, мас. %						
	МТЕОС	ТЕОС	спирт	вода	НСІ	МТЕОС/ ТЕОС	рН
1 ₁	21,81	21,81	42,95	12,86	0,45	1/1	9
1 ₂							11
2 ₁	29,25	14,62	43,31	12,37	0,45	2/1	9
2 ₂							11
3 ₁	32,62	11,25	43,31	12,37	0,45	3/1	9
3 ₂							11
4 ₁	34,87	9,0	43,31	12,37	0,45	4/1	9
4 ₂							11

10.4.1. Дослідження процесів термодеструкції органо-неорганічних гелів SiO₂

Відомо, що гідроліз кремнійорганічних сполук у кислому середовищі при стехіометричній кількості води супроводжується утворенням проміжного шестичленного циклічного активного комплексу, що включає іон гідроксонія H_3O^+ . При цьому швидкість поліконденсації значно перевищує швидкість гідролізу ТЕОС, тому гелі що утворюються, формують твердий просторовий каркас із глобул SiO₂ з різним ступенем поліконденсації й, як наслідок, з різним вмістом води й спирту у внутрішньоглобульному просторі у вигляді клатратів. Термообробка кислих гелів приводить до втрати близько 80% маси, що унеможлиблює їхнє використання як захисні покриття.

Створення умов для протікання гідролізу з максимально можливою швидкістю при одночасному вповільненні реакції поліконденсації (наприклад, при використанні органічного розчинника) сприяє підвищенню однорідності гелю й одержанню порошку високою дисперсністю після термообробки. Присутність органічних розчинників у реакції гідролізу

тетраетоксисилану забезпечує одержання еластичних гелевих покриттів і волокнистих порошків. Найменшими втратами маси при термообробці характеризувалися гелі, отримані з використанням як розчинник етанолу: при нагріванні до 1000 °С загальні втрати маси склали 6,9 %. Основним недоліком таких покриттів був високий відсоток відскоку покриття після термообробки.

Алкилетоксисилани за рахунок присутності в їхній структурі алкільних груп значно підвищують швидкість гідролізу тетраетоксисилану. Коагуляція в процесі поліконденсації в таких золях спостерігається при переході з кислої області рН у лужну за допомогою слабого розчину лужного коагулятора (NaOH або NH₄OH).

Вважають, що катіон лужного металу або амонію взаємодіє із циклом органосилоксанового олігомеру з утворенням комплексу з активним центром $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{NH}_4^+$, що потім розпадається з розривом циклу, завдяки послабленню силосанового зв'язку, і взаємодіє з наступним циклом. Таким чином, відбуваються подовження ланцюга молекули і її розгалуження. Органо-неорганічні покриття на основі таких гелів відрізняються високою адгезією до скляної й полімерної поверхні. Однак залишаються не з'ясованими процеси термодеструкції й фазоутворення в досліджуваних золь-гель композиціях при тривалому нагріванні, а також вплив технологічних параметрів одержання композицій на фазовий склад після їхньої термообробки.

На рис. 10.2 представлена термограма експериментального гібридного покриття. Слабко виражений ендотермічний ефект при 110 °С супроводжує дегідроксилювання гелю з незначною втратою маси (0,68 %), що погодиться з даними про механізм полімеризації в кремнійорганічних гелях у лужному середовищі: ріст ланцюга Si-O-Si і його розгалуження відбувається без формування клатратів, а виходить, спирт і вода, що утворюються в процесі гідролізу, можуть вільно видалятися з реакційної суміші. При підвищенні температури термообробки до 600 – 610 °С яскраво виражений

екзотермічний ефект термоокислювальної деструкції гелю супроводжується додатковою втратою 3,42 % маси гелю.

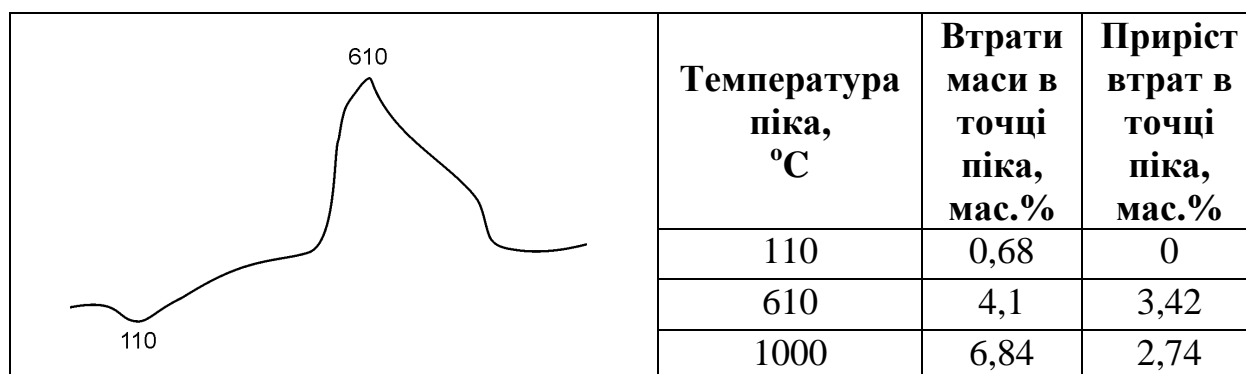


Рис.10.2 – Обробка даних диференційно-термічного аналізу експериментального покриття

Таким чином, незначні втрати маси при 110 °C пов'язані з видаленням залишкових кількостей продуктів гідролізу метилтриетоксисилану й тетраетоксисилану, що підтверджується інфрачервоною спектроскопією. Зважаючи на те, що цей процес протікає в досить широкому температурному інтервалі (480 - 780 °C), помітних ушкоджень покриття не спостерігається. Варто враховувати, що саме в інтервалі зазначених температур починається перебудова кремнекисневого каркаса гелю з утворенням криптористалічної фази кристобаліту (рис.10.3), що проходить із незначним збільшенням об'єму, тим самим знижуючи напруги, що виникли при термоокислювальній деструкції в покритті.

10.4.2. Дослідження впливу механізму гелеутворення в гібридних золях тетраетоксисилану на еластичність захисних покриттів

При протіканні паралельно-последовних процесів гідролізу й поліконденсації тетраетоксисилану й метилтриетоксисилану напівпродукти цих реакцій також активно конденсуються. Швидкість гідролізу чистого

ТЕОС значно нижче швидкості процесу поліконденсації продуктів і напівпродуктів гідролізу.

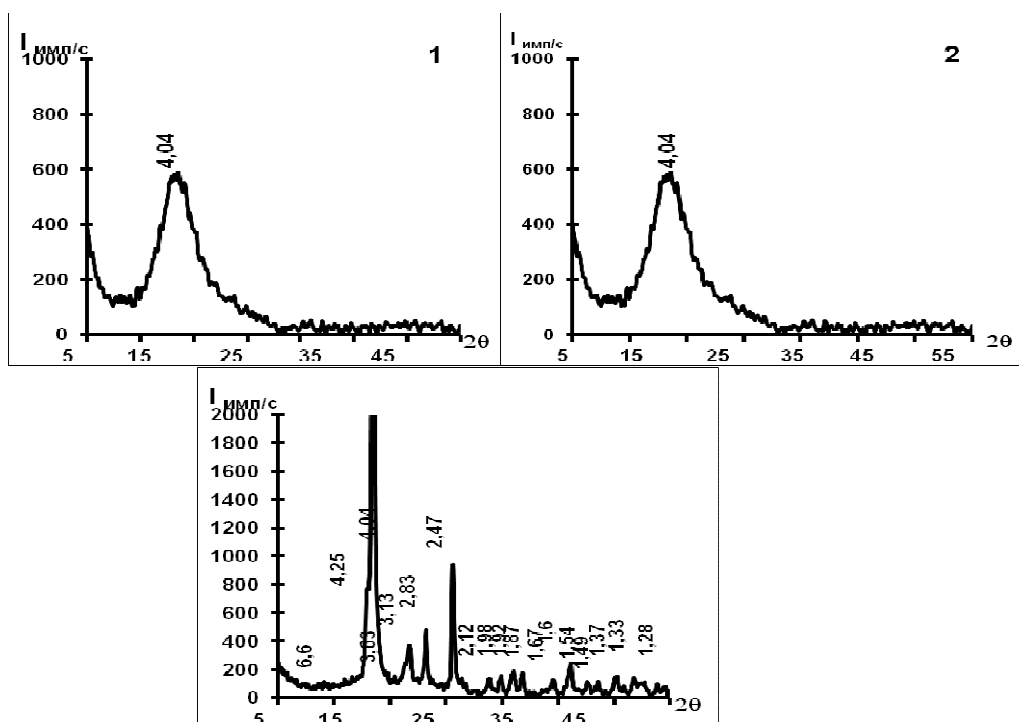


Рис.10.3 – Кристалізація кристобаліту з органо-неорганічних гелів при термообробці, °С: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900.

Відомо, що найбільш ефективним каталізатором гідролізу ТЕОС є сильні кислоти. Однак у присутності кислотного каталізатора також значно активізується процес поліконденсації, тому частково гідролізовані молекули ТЕОС утворюють поліетоксисилоксани.

Варто також брати до уваги процеси, що протікають паралельно поліконденсації повністю гідролізованих (завдяки впливу CH_3 -груп) молекул МТЕОС, які конденсуються з утворенням поліметилкремнієвої кислоти. Таким чином, сумісний гідроліз суміші МТЕОС і ТЕОС приводить до утворення гібридного, украй неоднорідного по об'єму, гелю.

Зі збільшенням вмісту МТЕОС у досліджуваних гелях, отриманих при рН коагуляції 9, спостерігається різке зниження інтенсивності смуги при 1050 см^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку Si-O. На ІЧ-спектрах ця смуга

стає ширше, що свідчить про утворення не тільки сітчастих полісилоксанів, але й лінійних.

Інтенсивність смуги при 1050 см^{-1} на ІЧ-спектрах гелів, отриманих коагуляцією при рН 11, трохи вище, ніж у гелів, отриманих при рН9, що свідчить про більш високий ступінь поліконденсації. Інтенсивність характеристичних смуг поглинання коливання зв'язків Si - OH (920 см^{-1}), C - H у групі CH_3 (1273 см^{-1}), Si - OC_2H_5 (1550 см^{-1}) змінюється незначно.

Установлено, що при співвідношенні $\text{MTEOS/TEOS} = 2/1$ інтенсивність всіх розглянутих смуг поглинання помітно вище, ніж при інших співвідношеннях. При цьому співвідношенні вихідних компонентів на інтенсивність характеристичних смуг поглинання впливає не тільки рН, але й час коагуляції (рис. 10.4).

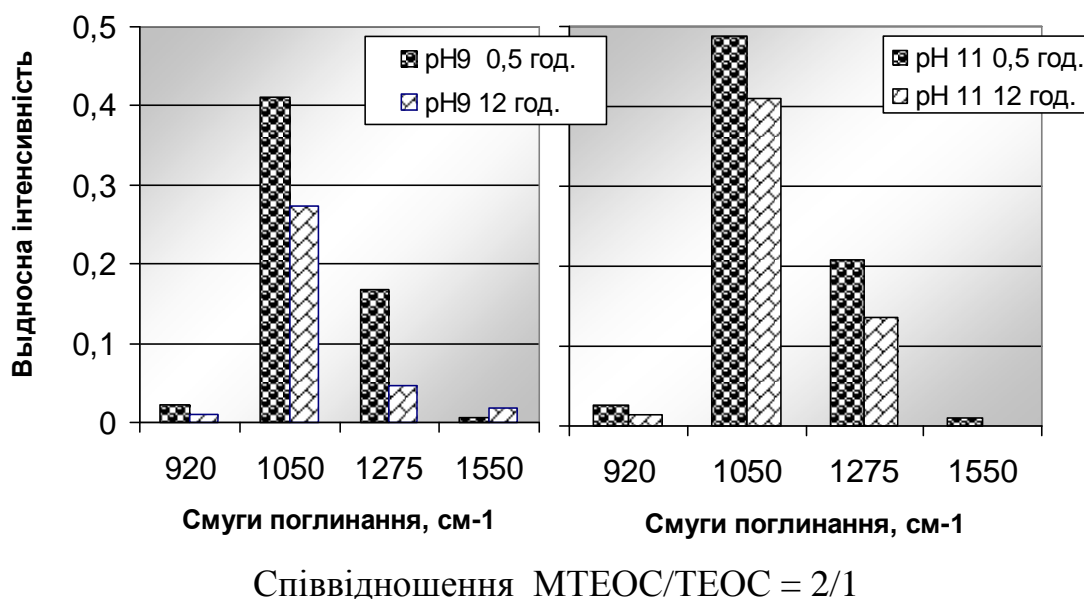


Рис. 10.4 – Вплив рН коагуляції гібридного золю на інтенсивність характеристичних смуг поглинання гібридного гелю

Як видно з рисунка, вищий ступінь поліконденсації (тобто кількість зв'язків Si - O, які виникають) спостерігається при рН коагуляції 11, проведеної через 0,5 год. після завершення стадії гідролізу. Однак отримані порошки гелю були абсолютно гідрофобні, містили велику кількість

агрегатів, а переважний розмір часток порошку був удвічі вище, ніж у порошках, отриманих при рН 9.

У зв'язку із цим для одержання більше докладної інформації про процеси, що протікають при золь-гель переході в досліджуваних золях розраховували відношення інтенсивностей характеристичних смуг поглинання коливання зв'язків Si - O, Si - OH, CH (в групі CH₃), Si - OC₂H₅ як непрямі характеристики (рис. 10.5):

а) ступеня завершеності гідролізу ($I_{\text{SiOH}} / I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$)

б) вмісту поліетоксисилоксанів у сітчастій структурі гелю ($I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5} / I_{\text{Si-O}}$)

в) розподілу гідрофобізуючих груп на поверхні глобул гелю, покритих силанольними групами ($I_{\text{CH}_3} / I_{\text{Si-OH}}$)

г) розподілу гідрофобізуючих груп у структурі кремнекисневого каркаса гелю ($I_{\text{CH}_3} / I_{\text{SiO}}$).

Крива зміни відношення інтенсивностей смуг $I_{\text{SiOH}} / I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$ має перегин в області МТЕОС/ТЕОС = 2/1 - 3/1 (рН 9), що погодиться з мінімумом у цій області на кривій $I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5} / I_{\text{Si-O}}$ (рис. 10.5, а). Очевидно, при підвищенні вмісту МТЕОС у вихідній суміші реакція поліконденсації повністю гідролізованого МТЕОС випереджає реакцію гідролізу ТЕОС і ініціює спільну поліконденсацію напівпродуктів гідролізу ТЕОС і олігомерів з низкою молекулярною масою, отриманих при поліконденсації МТЕОС. У результаті такого процесу частина етоксильних груп вбудовується в силоксановий каркас, що на ІЧ-спектрах супроводжується підвищенням інтенсивності смуги, що відповідає коливанням зв'язку Si - OC₂H₅ у поліетоксисилоксанах (рис. 10.5, б).

Групи CH₃ досить рівномірно розподілені на поверхні глобул гелю, тому крива $I_{\text{CH}_3} / I_{\text{SiO}}$ в інтервалі МТЕОС / ТЕОС = 2/1 - 4/1, змінюється незначно (рис.10.5, б). Однак співвідношення груп CH₃ і Si - OH помітно змінюється при збільшенні співвідношення МТЕОС / ТЕОС до 3/1–4/1

(рис. 10.5, а), що, видимо, пов'язане з активною конденсацією поверхневих силанольних груп, що приводить до утворення агрегатів.

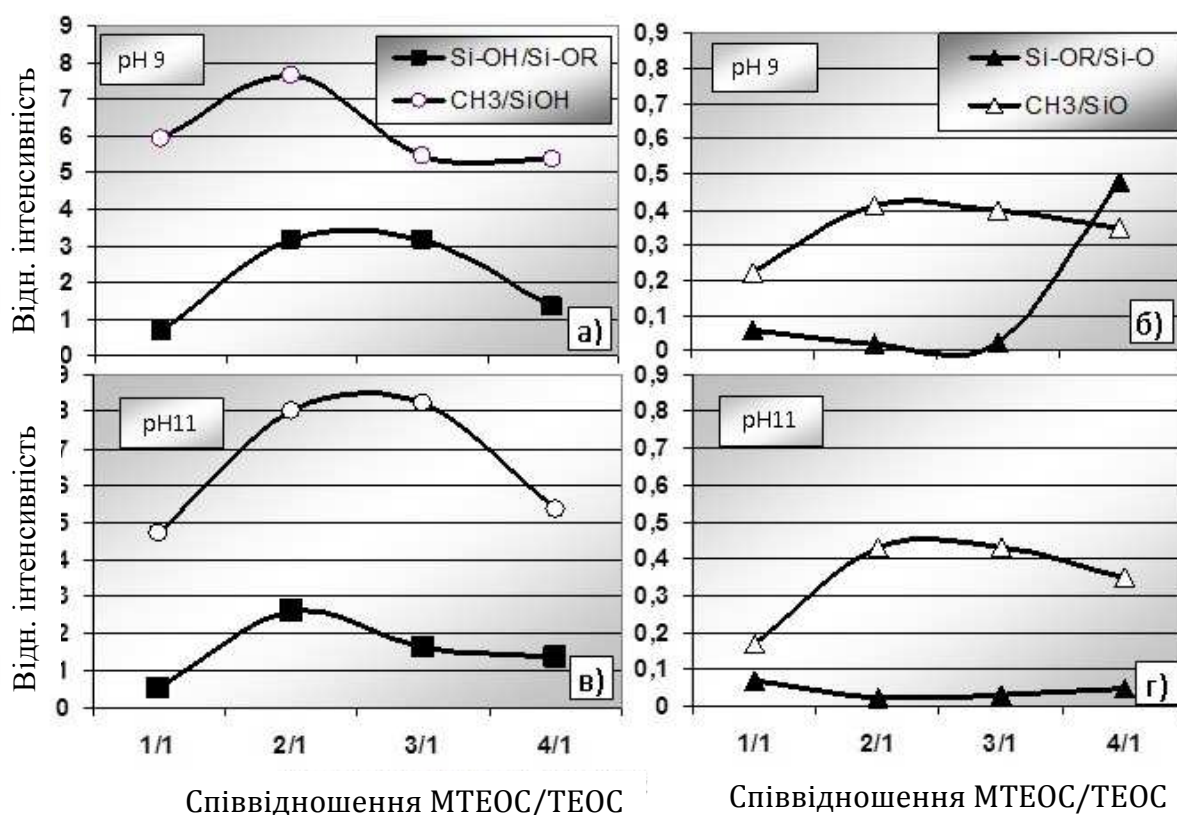


Рис. 10.5 – Зміна співвідношення функціональних груп у гібридних гелях залежно від вмісту МТЕОС

При більше жорстких умовах коагуляції (рН 11) описані процеси йдуть значно швидше, що приводить до одержання вкрай неоднорідного порошку гібридного гелю.

Таким чином, збільшення вмісту МТЕОС у вихідній суміші приводить до втрати еластичності гелевого покриття за рахунок активізації спільної поліконденсації продуктів і напівпродуктів гідролізу МТЕОС і ТЕОС і, як наслідок, утворенню клатратів у структурі гелю й об'єднанню глобул гелю в більші агрегати.

10.4.3. Дослідження впливу способу нанесення покриттів на процес формування їхньої мікроструктури

Досліджували вплив технології просочення тканини костюмів пожежних на структуру й властивості формованих захисних покриттів.

Процеси формування структури покриттів у часі вивчали в прохідному неполяризованому світлі, для чого готували одне- двох- і тришарові покриття, нанесені на предметні стекла. Сушіння таких покриттів проводили так само, як і зразки просочених тканин. У момент зміни рН від 4 до 7 введенням слабкого розчину лугу (1% -вого NaOH) відбувається компенсація зарядів на первинних глобулах золю SiO₂, що приводить до помітного збільшення його в'язкості за рахунок утворення асоціатів, їхньої просторової організації й часткового зшивання в результаті поліконденсації. На рис. 10.6 представлена мікроструктура покриття, отриманого в умовах «м'якого» сушіння в закритому об'ємі, при якому етанол, використовуваний як органічний розчинник, а також той, що виділився в процесі гідролізу кремнійорганічних компонентів, поступово видаляється з отриманого покриття, не створюючи деформуючої напруги. Через 1 добу після нанесення покриття мали однорідну структуру, тріщини були відсутні (рис.10.6, а). При збільшенні 350^X добре видно результат самоорганізації первинних глобул золю SiO₂: сферичні частки різного розміру зібралися в ланцюжки, іноді з'єднані в пучки за допомогою дрібних сферичних часток (рис.10.6, б).

Після сушіння протягом 1 доби в закритому об'ємі й 1 доби на відкритому повітрі структура покриття трохи змінюється (рис 10.6, в). Під мікроскопом добре видно зміну середнього розміру глобул: кількість дрібних часток помітно знизилася, а розмір середніх і крупних збільшився, що можна пояснити ефектом переконаденсації - процесом розчинення дрібних часток гелю на поверхні великих часток, що супроводжуються ростом останніх.

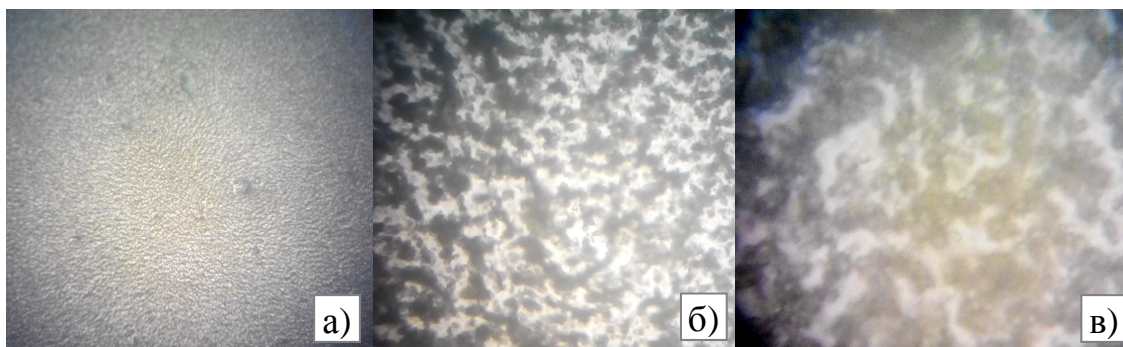


Рис. 10.6 - Мікроструктура одношарових покриттів

Сушіння: а, б - 1 доба у закритому об'ємі; в - 1 доба у закритому об'ємі + 1 доба на відкритому повітрі

Збільшення: а) 56^{\times} , б) 350^{\times} , в) 560^{\times} . Світло прохідне

Ланцюгова структура (утворення лінійних полімерних гелевих структур) зберігається, збільшення кількості поперечних зшивок не знайдено, а виходить, немає передумов для окрихчування, деформації й відшарування покриття.

Дійсно, цілісність покриття збереглася, тріщин не спостерігалось й через 2 тижні після приготування. Сушіння покриттів на відкритому повітрі відразу після приготування приводили до утворення волосяних тріщин (рис.10.7). У результаті більш активного видалення розчинника з покриття процесу переконденсації тонких часток не відбувалося, тому покриття мало неоднорідну структуру й, як наслідок, у місцях яскраво вираженої неоднорідності (по границі між ланцюжками з великих глобул і ланцюжками із дрібних глобул) розвивалися тріщини.

Сушіння двох- і тришарових покриттів на відкритому повітрі також приводила до утворення волосяних тріщин, однак відшарування покриттів не спостерігалось. Під мікроскопом були слабо видні тріщини верхнього шару в покриттях і практично перпендикулярні кожної з них тріщини нижнього шару. Очевидно, таке розташування тонких тріщин приводить до компенсації сумарних напруг і деформацій у покритті й запобігає його відшарування.

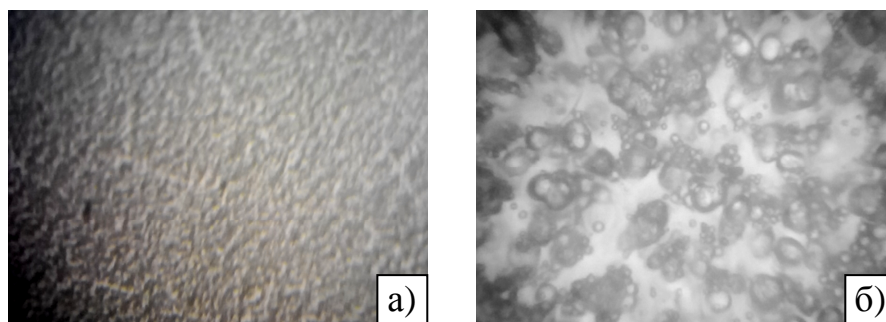


Рис. 10.7 - Мікроструктура одношарових покриттів
Збільшення: а) 56^x, б) 560^x. Світло, що проходить.
Сушіння на відкритому повітрі – 2 діб.

Таким чином, можна зробити висновок, що умови зміни рН від 4 до 7 і м'яке сушіння дозволяють реалізувати не тільки самоорганізацію часток золю в ланцюжки, але й регулювати їхній розмір за рахунок процесу переконденсації, зберігаючи цілісність і еластичність покриття.

Для порівняння були отримані покриття в умовах більш різкої зміни рН (від 3 до 9) і сушіння на відкритому повітрі. Розвиток великих тріщин після сушіння протягом 1 доби приводило до практично повного руйнування й відшарування покриття.

Отримані результати були використані при нанесенні покриттів по тканинах. Дослідження просочених тканин під мікроскопом показало, що при просоченні золь рівномірно покривав кожне окреме волокно бавовняної й синтетичної ниток. Адгезію покриття по волокнах оцінювали побічно, по ступеню опадання покриття при багаторазовому вигині тканини й при протиранні її поверхні.

Вогнестійкість отриманих покриттів досліджували після витримування в полум'ї газового пальника протягом 5с. Визначали площу обвугленої плями на лицьовому боці тканини. З огляду на те, що величина обвуглювання залежить не тільки від ступеня ушкодження тканини, але й від складу газу, визначали площу пошкодження тканини по зміні її кольору на виворітній стороні (рис.10.8).

Як видно з рисунка, використання просочення помітно знижує площу ушкодження тканини. При нанесенні одне- і двошарового покриття площа обвуглювання знижується в 1,5 - 2 рази в порівнянні із тканиною без просочення. При використанні трикратного просочення товщина покриття збільшується. При цьому, очевидно, частина розчинника залишається в покритті, у результаті чого площа обвуглювання зростає.

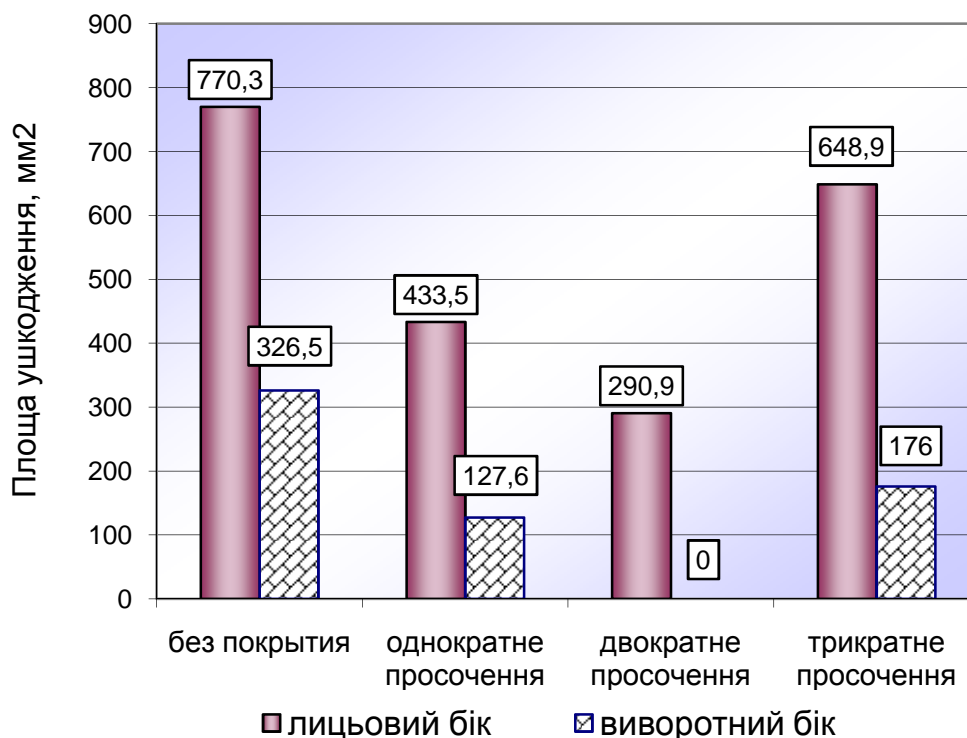


Рис.10.8 – Залежність площі обвуглювання тканини від товщини захисного покриття

На виворотній стороні тканини без просочення в центрі плями термічно зміненого кольору перебувала темно-коричнева пляма глибокого руйнування тканини. Одношарове просочення тканини забезпечувало зниження площі плями в 2 рази, використання дворазового просочення найбільше надійно захищає тканину, тому що на виворотній стороні змін кольору не спостерігається. Після випробувань покриття не втрачають еластичності й фарбування. У зв'язку з вищевикладеним була експериментально встановлена

оптимальна кількість золю для нанесення двошарового покриття, а також відпрацьовані параметри нанесення й сушіння покриття.

10.4.4. Дослідження впливу способу нанесення на фізико-механічні властивості вогнестійких покриттів

Випробування на вогнестійкість проводили на лабораторній установці, витримуючи зразки у верхній частині полум'я газового пальника протягом 5 с. Одну серію зразків піддавали впливу вогню протягом 5 с, другу - циклічному навантаженню із сумарним часом перебування у вогні 10 с. У ході випробувань тканина з виворітної сторони міняла своє фарбування із зеленої на ясно-жовту, а в місцях глибокого ушкодження - на темно-коричневу. Загальну площу ушкодження визначали як суму площ легкого й глибокого ушкодження.

Для визначення еластичності експериментальні зразки тканини з покриттями сушили при 70 °С протягом 2 год., зважували на електронних вагах з точністю до 0,0001г і піддавали вигину, стиранню й комплексному навантаженню (вигин і стирання). Після випробувань зразки струшували для видалення часток покриття, що відшарувалися, й знову зважували й визначали втрати маси у відсотках.

Результати впливу виду механічного навантаження на цілісність експериментальних покриттів представлені на рис. 10.9.

Втрати маси зразків знижуються при збільшенні кількості шарів покриття, причому у двох- і тришаровому покриттях вони відрізняються незначно. У середньому втрати маси у двох- і тришарових покриттях становили приблизно 0,2%. Такий низький відсоток втрат маси пояснюється наявністю метильних груп на поверхні гібридного гелевого покриття, що надає йому часткову гідрофобність. При стираючому навантаженню частки покриття, що відшарувалися, очевидно, залишаються між нитками й можуть адсорбуватися активованою поверхнею в порах покриття, тому

вогнестійкість покриттів після механічного навантаження не знижується (рис.10.9).

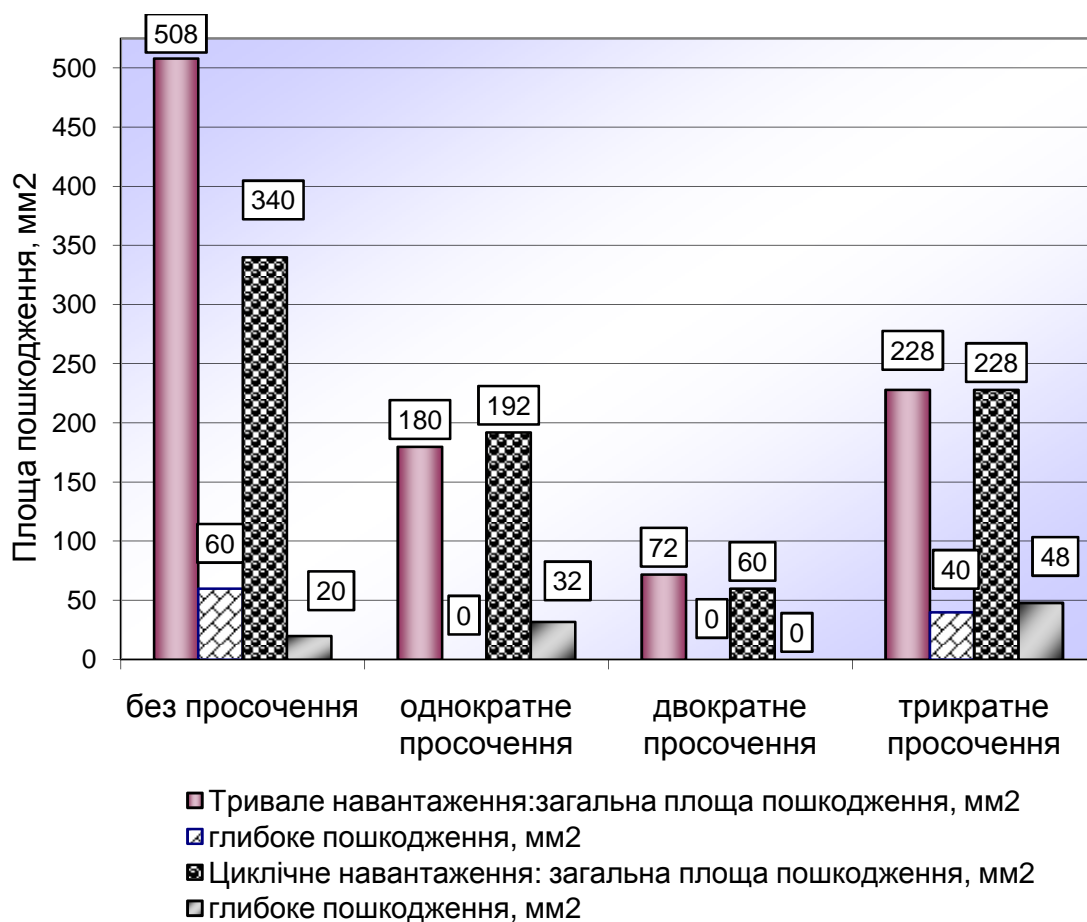


Рис.10.9 - Залежність площі ушкодження тканини від кількості нанесених шарів захисного покриття

Використання одношарового покриття значно знижує загальне ушкодження від дії полум'я пальника незалежно від типу теплового навантаження (циклічного або постійного). Нанесення двох шарів захисного покриття значно знижує загальну площу ушкодження тканини й запобігає глибокому її ушкодженню.

При збільшенні кількості шарів до 3 площа ушкодження зростає, імовірно, внаслідок неповного видалення розчинника при підсушуванні проміжних шарів у процесі нанесення покриття.

Така ж залежність спостерігається й при циклічному тепловому навантаженні експериментальних зразків. Отримані результати дозволяють зробити висновок про можливість багаторазового використання просоченої тканини при нетривалому контакті з вогнем без видимих порушень його цілісності.

Контрольні запитання для самоперевірки

1. Поясніть основні принципи золь-гель технології.
2. Чому для захисту текстильних матеріалів раціонально використовувати кремнійорганічні сполуки?
3. Поясніть процес гідролізу тетраетоксисилану та його вплив на фізико-механічні властивості захисного покриття.
4. Яким чином проявляється вплив процесу поліконденсації на фізико-механічні властивості захисних покриттів на основі тетраетоксисилану?
5. Чому кремнійорганічні покриття по тканинах еластичні? Чим це можна пояснити?

11. ПРАКТИКУМ

Практична робота №1.


ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ПОКРИТТІВ

Загальну інформацію про мікроскопічний метод дослідження наведено у розділі 4.1.

Мета роботи – засвоїти основні принципи роботи з оптичним мікроскопом.

Порядок проведення роботи.

1. Встановити зразок під мікроскопом і налаштувати різкість зображення.

2. Запустити на комп'ютері програмне забезпечення "AmCap", налаштувати зображення і зберегти його натисканням клавіші 


А потім - у вигляді файлу з розширенням "jpeg".

3. Проаналізувати отримане зображення, слідуючи пунктам:

- розподіл часток матеріала покриття за розмірами (наявність зернистої і тонкої складових, характер їх розподілу)

- наявність і розподілення пор і тріщин за розмірами

4. На поверхню зразка покласти масштабну лінійку, налаштувати різкість і знову зберегти як файл з розширенням "jpeg".

5. За допомогою програмного забезпечення "CoolingTech", натиснувши на піктограму  (Distance measurement), визначити точну відстань між двома ризками лінійки (лівого боку лівої ризки і лівого боку правої ризки):



Визначення розміру проводиться наступним чином. Включити зазначену піктограму. Лівою кнопкою мишки позначити один край вимірюваного об'єкта і провести курсор уздовж краю об'єкта, не відпускаючи лівої кнопки. При цьому з'являється червона лінія по краю об'єкта. Відпустивши ліву кнопку, рухати курсор в сторону іншого краю об'єкта. При цьому червона лінія розправляється на дві паралельні лінії. Зафіксувати другу точку натисненням правої кнопки миші. При цьому на екрані з'являється розмір в мм.

Практична робота №2.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ДИФЕРЕНЦІЙНО-ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Для аналізу процесів, що відбуваються в захисних покриттях під дією вогню, одним з інформативних методів є диференційно-термічний аналіз (ДТА). Цей метод також широко застосовується для отримання інформації, які процеси проходять в покритті при дії вогню, тобто при різкому нагріванні в окислювальному середовищі (див.розділ 4.4).

Порядок проведення роботи.

Дериватограми (термограми) проб покриттів можна порівнювати за умови зйомки в однаковому режимі і з однаковими наважками.

1. Аналізують кількість і тип ефектів на кривій ДТА кожного зразка.
2. Фіксують в точках піків зміну маси зразків, загальну втрату маси при максимальній температурі випробування і заносять в таблицю.
3. Розраховують відсоток втрат маси, приймаючи, що наважка - 100%, а величина втрати маси в точці піку - $x\%$. Заносять результати в таблицю.
4. Розраховують відсоток додаткових втрат маси за різницею між величинами втрати маси в точках найближчих піків для всіх досліджуваних зразків. В результаті отримуємо картину, наскільки значними можуть бути

втрати маси покриття при контакті з вогнем і з якою швидкістю відбувається його деструкція. Для цього будують графік залежності відсотка втрат і додаткових втрат маси від температури нагріву зразка в печі. Чим більше кут нахилу кривої додаткових втрат щодо осі абсцис, тим вище швидкість розкладання покриття.

У деяких випадках важливіше не загальна втрата маси покриття, а швидкість його деструкції. Якщо швидкість низька, а додаткові втрати в точках піків не перевищують 1,5 - 2%, можна вважати покриття стійким до дії вогню. Це пояснюється тим, що при збільшенні температури нагрівання енергія деформаційних напружень встигає розподілитися по площі покриття, не викликаючи утворення тріщин. Якщо відсоток втрат маси збільшується нерівномірно, то можна виділити найбільш небезпечні для покриття температурні інтервали.

Порівнюючи отримані результати, можна вибрати найбільш підходящі склади захисних покриттів, які надійно працюють в температурному інтервалі 200 - 1000 °С.

Для коригування складу покриття береться до уваги характер і площа піків на кривій ДТА з урахуванням додаткових втрат маси (див. розділ 4.4).

Ця інформація дозволяє отримати пояснення, чому даний склад, наприклад, утворює тріщини при дії вогню, або має низьку адгезію до основи і т.д.

Результати аналізу ДТА-кривої заносять в таблицю:

№ п/п	Тип ефекту (ендотермічний екзотермічний)	Температура, °С	Площа піка, мм ²	Втрати маси в точці ефекту, %	Додаткові втрати маси в точці ефекту, %
1					
....					

Аналізуючи таблицю, можна зробити висновок, який з компонентів в покритті забезпечує отримання менш напруженою системи (де менше площа

піку і менше додаткові втрати маси) і, т .. розробити оптимальний склад покриття.

Практична робота №3.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС) показує наявність хімічних зв'язків в молекулі речовини як кристалічного, так і аморфного, тому її використовують для дослідження механізму хімічних процесів, що протікають в матеріалі при отриманні або обробці захисних покриттів (див. розділ 4.3).

Для аналізу використовують ІЧ-спектри, отримані в одному режимі. Проби для аналізу подрібнюють і змішують з еталоном - монокристалічним бромідом калію в ступці при співвідношенні проба: КВг = (1,7: 300) мг.

Порядок проведення роботи:

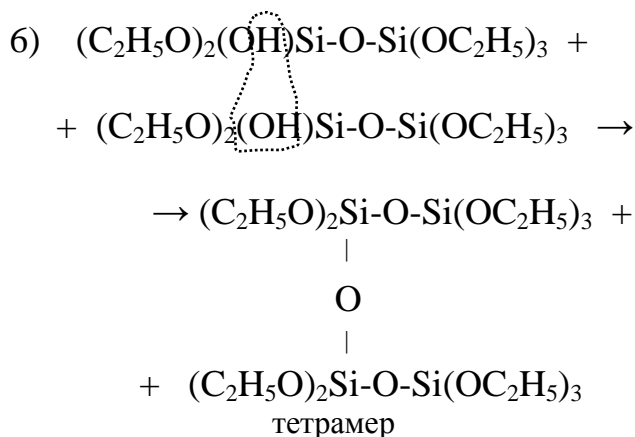
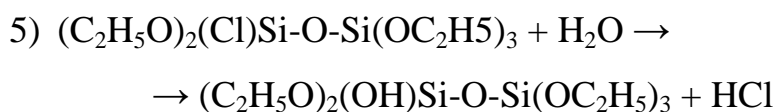
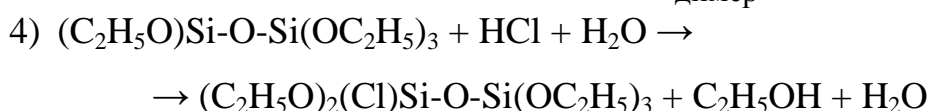
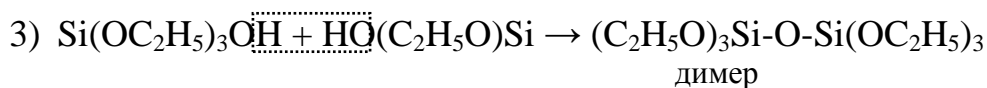
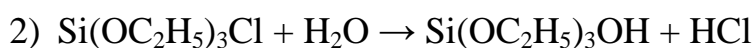
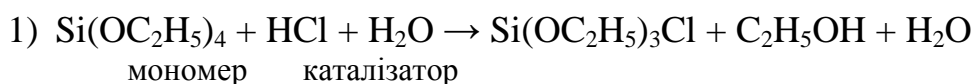
1. Спектри (додаток Б) аналізуються на наявність характеристичних смуг поглинання коливання зв'язків в матеріалі.

2. Для прискорення процесу розшифровки використовують попередній експрес-аналіз, наприклад, рентгенофазовий аналіз (РФА). По набору певних і можливих кристалічних фаз записують перелік можливих хімічних зв'язків у всіх фазах покриття.

Наприклад, якщо в матеріалі присутня кремнійорганічна сполука $\text{ClSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-O-Si}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, то слід шукати такі смуги поглинання коливання зв'язків: Si-O, Si-O-Si, Si-OC₂H₅, C-H (в групі CH₃), C-H (в групі CH₂), Si-OH, Si-Cl.

Так як при виготовленні покриттів по тканинах для підвищення вогнестійкості потрібно використовувати речовини, здатні утворювати

еластичну суцільну плівку, то найбільш раціонально застосування кремнійорганічних сполук, наприклад, тетраетоксисилан або його технічні аналоги - етилсилікати різних марок. Для отримання плівкоутворювального золю необхідно провести реакції гідролізу ТЕОС і ініціювати процес поліконденсації (см. лабораторну роботу №2). Для встановлення механізму утворення плівкоутворювального золю необхідно записати всі можливі реакції в момент гідролізу і поліконденсації:



Далі реакції гідролізу і поліконденсації йдуть паралельно-послідовно, причому швидкість цих реакцій залежить від того, наскільки активно витрачається каталізатор гідролізу при витісненні етоксильних груп, і наскільки легко виділяється при подальшій атаці молекула води. Значить, велику роль відіграє ступінь однорідності гідролізату, яка забезпечується

використанням найбільш ефективних органічних розчинників, сильних концентрованих мінеральних кислот, активного перемішування в процесі проведення гідролізу - поліконденсації і швидкості видалення супутніх продуктів цих реакцій при нагріванні суміші (спирту, води, HCl).

3) Користуючись каталогом - довідником по ІЧ-спектроскопії (додаток В), знаходять для кожного хімічного зв'язку набір характеристичних смуг поглинання коливання зв'язку, записують в таблицю і визначають інтенсивності самих яскраво виражених смуг.

4) Так як спектри були отримані на інфрачервоному Фур'є-спектрометрі «Tensor 37», з програмним забезпеченням, то всі смуги поглинання, їх інтенсивність і ширина наведені в додатку Д.

З переліку смуг поглинання потрібно вибрати самі яскраво виражені смуги при мінімальному шумі і побудувати графіки залежності інтенсивності смуги від температури обробки або від часу дозрівання експериментальних гелів.

5) За зміною інтенсивності характеристичних смуг поглинання кожного зв'язку і на підставі наведених реакцій зробити висновок, яким шляхом протікала поліконденсація в золі ТЕОС: з утворенням полісилоксанових сіток або силоксанових ланцюгів.

Практична робота №4.

ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ

Вихідні матеріали: дифрактограми, зняті в одному режимі (див. Додаток А).

Порядок виконання роботи:

1. Дифрактограми розкласти і знайти найбільш яскраві (бажано, характеристичні) дифракційні максимуми для кожної з ідентифікованих фаз, які не накладаються на піки інших фаз, і записати відповідні їм міжплощинні відстані.

2. Провести базисну лінію в тій області дифрактограми, де знаходяться вибрані піки.

3. Виміряти висоту кожного обраного піку від базисної лінії до вершини і занести результати в таблицю:

4. Оцінити зміни ступеня кристалічності по відношенню висоти піку до його напівширини (ширини піка на середині його висоти) і занести в таблицю.

№ проби	Умови обробки проби	Висота характеристичних максимумів, мм			ступінь кристалічності
		Фаза 1	фаза 2	...	

5. За систематизованими даними побудувати графік зміни інтенсивності характеристичних максимумів кожної кристалічної фази, які присутні в пробі покриття, в залежності від способу його отримання або обробки.

6. Охарактеризувати форму отриманих кривих і сформулювати висновки.

Лабораторна робота №1

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ АНТИПІРЕНІВ НА ВОГНЕЗАХИСТ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для вогнезахисту текстильних матеріалів, в основному, використовують просочувальні складки на основі розчинів амонійних солей, здатних при нагріванні розкладатися з поглинанням тепла (на ДТА-кривій це супроводжується ендотермічним ефектом).

Антипірени - речовини, які легко розкладаються з поглинанням тепла. Їх основне призначення - припинити залишкове горіння тканини шляхом місцевого її охолодження після того, як дію відкритого вогню припинено.

Найбільш широко в якості антипірену застосовують одно- і двозаміщений фосфати амонію. Основним недоліком просочувальних композицій на основі антипіренів є хороша розчинність в воді, тому при контакті з водою ці композиції легко вимиваються з тканини.

Мета роботи - вивчити вплив концентрації розчинів антипіренів на тривалість залишкового горіння і тління просочених тканин.

Вихідні матеріали і реактиви: зразки тканини розміром 90x110мм, розчин діамоній гідрофосфата 5, 10, 15, 20 і 25% -вої концентрації.

Методика експерименту:

1. Зразки тканини (по 3 зразка на кожний розчин) просочити розчинами антипірену і висушити при температурі 60 - 80 °С протягом 1 години.

2. Висушені зразки по черзі закріплювати на лабораторній установці, яка складається з захисного екрану з отвором діаметром 55мм, захищеного з двох сторін листами азбесту (рис.11.1), газового балона з пальником та редуктором і лазерного пірометра.

3. Зразок закріплюють на екрані, до якого зі зворотного боку підводять газовий пальник таким чином, щоб тканина в отворі екрана повністю контактувала з вогнем. Відстань від пальника до екрану визначають на холостому зразку, після чого фіксують розташування пальника на штативі.

4. Початок горіння тканини τ_3 (вогнестійкість) фіксують по появі диму зі зворотного боку тканини і відразу ж вимикають пальник. Після виключення пальника фіксують час залишкового горіння $\tau_{з.г.}$, а потім - час тління тканини ($\tau_{тл}$). Отримані результати заносять в таблицю:

№ зразку	Концентрація розчину антипірену, %	Вогнестійкість, τ_3	Δ	$\tau_{з.г.}$	Δ	$\tau_{тл}$	Δ
1	5						
2							
3							
4	10						
5							
6							
7	15						
8							
9							
10	20						
11							
12							
13	25						
14							
15							

5. За даними таблиці будують графік по середнім значенням з трьох зразків, просочених розчином однакової концентрації. При визначенні середнього значення необхідно відкинути ті значення, які значно відрізняються від двох інших, наприклад, якщо отримані значення 10,2; 10,9 та 13 - відкинути потрібно останнє значення.

6. Після побудови графіка необхідно проаналізувати форму кривої і дати їй пояснення і записати у вигляді висновків.

Лабораторна робота №2

ОТРИМАННЯ ВОГНЕЗАХИСНИХ ЕЛАСТИЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТКАНИНАХ

Основною проблемою при отриманні вогнестійких покриттів по тканинах є висока теплопровідність тонкого шару покриття. При збільшенні товщини шару втрачається еластичність тканини. У зв'язку з цим вогнезахисні композиції повинні містити плівкоутворювальний компонент і антипірен. Найбільш перспективними в цьому зв'язку визнані композиції на основі різних кремнійорганічних сполук.

Еластичні кремнекисневі (силоксанові) плівки можна отримати спрямованими процесами гідролізу і поліконденсації тетраетоксисилану (мономера) або технічного продукту - етилсилікату, в якому крім мономера присутня деяка кількість (до 20%) конденсованої частини, що складається з силоксанових ди- три- і тетрамерів.

Тetraетоксисилан не змішується з водою, тому інтенсифікувати процес гідролізу можна активним перемішуванням і створенням тонкодисперсної емульсії. При цьому реакція гідролізу протікає по поверхні розділу двох фаз. Для збільшення поверхні контакту ТЕОС і води використовують органічні розчинники (етанол, метанол, ацетон, етилацетат та ін.), які легко розчиняють обидва компонента і переводять гетерогенну систему в однорідну область.

Для підвищення швидкості реакції використовують каталізатори гідролізу (кислотні або лужні).

Правильно підібрані кінетичні параметри проведення гідролізу і поліконденсації тетраетоксисилану дозволяють отримати еластичну плівку на волокнах ниток тканин після просочення і сушіння. Для додаткового захисту тканини від дії вогню використовують розчини антипіренів.

Вихідні матеріали і реактиви: етилсилікат марок «32», «40», соляна кислота, етанол, діамоній гідрофосфат.

Методика проведення експерименту:

Золь-гель композицію готувати при наступному масовому співвідношенні:

ЕТС - 88%

H₂O - 22%

Етанол - 44%

HCl - 0,8%.

У скляний стакан ємністю 150 мл наливають половину порції етанолу, воду і кислоту і перемішують на магнітній мішалці протягом 0,5 - 1 хв.

У другій склянці на магнітній мішалці розчиняють етилсилікат в другій половині порції етанолу (час перемішування - 1 хв), після чого тонким струменем додають вміст другої склянки в першу при постійному перемішуванні.

Гідроліз протікає з активним виділенням тепла. При правильному дозуванні каталізатора гідролізу температура гідролізату не повинна перевищувати 44 °С. Гідролізат вважається готовим, якщо температура суміші після розігріву знизилася до 28-30 °С (Час перемішування ~ 15 хв). Для ініціювання коагуляції в золь додають порціями 10% -вий розчин лугу (NaOH, NH₄OH) до досягнення рН 6-7 і перемішують ще 2-3хв. Потім перемішування припиняють і дають відстоятися золю до видалення бульбашок повітря (3-5 хв). Зразки тканини просочують золем і сушать при температурі 60-80 °С в сушильній шафі. Другий шар покриття наносять після повного висушування першого шару. Для порівняння на зразки, просочені золем, наносять розбрикуванням розчин антипірену.

Мета роботи - дослідити вплив кількості каталізатора гідролізу на вогнезахисні властивості гелю етилсилікату.

Випробування на вогнестійкість просочених тканин проводять на лабораторній установці (див. лабораторну роботу №1). Отримані результати

визначення вогнестійкості, часу залишкового горіння і тління заносять в таблицю і будують графік.

№ зразку	Зміст кислотного каталізатора, мас. %	вогнестійкість, τ_3	Δ	$\tau_{3.Г}$	Δ	$\tau_{ТЛ}$	Δ
1	0,2						
2							
3							
4	0,4						
5							
6							
7	0,6						
8							
9							
10	0,8						
11							
12							

Отримані криві необхідно проаналізувати і записати висновки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Калашников, К.А. Защита строительных материалов от возгорания. М. : Изд-во Мин. ком. хоз. РСФСР, 1958 . — 43 с..
2. Романенков, И.Г. Огнестойкость строительных конструкций из эффективных материалов / И.Г. Романенков, В.Н. Зигерн-Корн . — М. : Стройиздат, 1984 . — 240 с..
3. Бурмистров, Г.Н. Материалы для облицовки зданий . — М. : Стройиздат, 1988 . — 175 с.
4. Вогнезахисне оброблення будівельних матеріалів і конструкцій: Навч. посібник / А.С. Пушкаренко, О.В. Васильченко, Ю.В. Квітковський та ін. — Х. : НУЦЗУ ; "Міська друкарня", 2011 . — 176 с.
6. Кодолов, В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. — М. : Химия, 1976 . — 160 с.
7. Скородумова О.Б. Керамічні, композиційні матеріали й вогнестійкі покриття на основі гібридних гелів / Скородумова О.Б., Тарахно О.В., Олійник Д.Ю., Гончаренко Я.М., Шуба І.В. — Х.: НУЦЗУ, 2017. - 102 с.

Подп. к печати 15.01.19. Формат 60x84 1/16.
Условн.-печ. лист.7,1.
Изд. № 41/12.
Отделение редакционно-издательской деятельности
Национального университета гражданской защиты Украины
61023 г. Харьков, ул. Чернишевская, 94.