

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ВОГНЕЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

© Юзевич В., Хлевной О., 2010

Здійснено моделювання фізико-хімічних процесів на межі контакту між вогнезахисним покриттям. Встановлено вплив температури нагрівання на теплопровідність вогнезахисного покриття.

Ключові слова: вогнезахист, металеві конструкції, силіційелементорганічні сполуки, нагрівання.

The modelling of physical and chemical processes on the surface of contact between fire-protective coating and construction is carried out . The influence of heating temperature on the heat-conducting of fireproof coverage is determined.

Keywords: fire-protection, metallic constructions, siliciumelementorganic coating, heating.

Вступ

Забезпечення пожежної безпеки є важливим завданням державного значення, тому однією з функцій конструктивних елементів будівель і споруд є забезпечення відповідних параметрів вогнестійкості – здатності конструкції зберігати функційні властивості в умовах пожежі. Вогнестійкість конструкцій характеризується такою величиною, як межа вогнестійкості. Межа вогнестійкості – інтервал часу (в хвиликах) від початку вогневого випробування зразків за стандартним температурним режимом до виникнення одного з граничних станів елементів в конструкції: втрати несучої спроможності, втрати цілісності, втрати теплоізолювальної здатності. Одним із способів підвищення межі вогнестійкості будівельних конструкцій є нанесення шару вогнезахисного покриття.

Значної уваги потребує вогнезахист металевих конструкцій. Як відомо, у зв'язку із тим, що метали характеризуються порівняно великим значенням температурного коефіцієнта температурного розширення, межа вогнестійкості незахищених металевих конструкцій коливається в межах 9–24 хв. А проміжок часу між початком пожежі і введенням оперативного-рятувальними підрозділами сил і засобів на гасіння може бути значно більшим. Окрім цього, розширення температурного інтервалу експлуатації металевих конструкційних матеріалів потребує створення нових видів покриттів з прогнозованим захисним ефектом у широкому інтервалі експлуатації.

Зараз широкого використання для захисту металевих конструкцій вогнезахисні покриття на основі силіційелементорганічних сполук. Висока реакційна здатність зв'язків –Si-O-Si-, -Si-O-Me- в момент деструкції кремнійорганічних сполук сприяє інтенсифікації та напрямленому регулюванню процесів газоутворення, що дає змогу істотно покращити фізико-хімічні та експлуатаційні властивості цілого ряду матеріалів [1].

Формування якісного покриття та забезпечення надійного захисного ефекту залежить від процесів на межі покриття-підкладка і визначається складом вихідних композицій та умовами їх затверднення. Шляхом введення додаткових інгредієнтів можливо збільшити потенціал міжфазної взаємодії в зоні контакту. На цьому етапі важливим кроком є математичне моделювання фізико-хімічних процесів, які відбуваються при нагріванні на межі матеріал-підкладка.

Зв'язок проблеми з науковими та практичними завданнями

Практичне завдання: з урахуванням впливу високих температур проаналізувати фізико-хімічні процесу на межі контакту між силіційелементорганічним вогнезахисним покриттям та металевою конструкцією.

Наукове завдання

Необхідно за допомогою методів математичного моделювання розкрити механізми взаємодії між компонентами вогнезахисного покриття та підкладкою та встановити зміну теплопровідності вогнезахисного покриття при нагріванні.

Метою досліджень є вивчення закономірностей зміни теплопровідності вогнезахисного покриття металевих конструкцій при дії високих температур.

Основна частина

Товщина шару покриття в середньому становить 500 мкм.

Захисне покриття утворюємо із шарів, що обмежують передавання тепла через плоску двошарову стінку. Вона складається з пористого теплоізолювального шару, який містить залишок продукту термодеструкції силіційелементорганічної сполуки, а саме кокс, що входить до структури захисного покриття. При дії на матеріал підкладки теплового потоку, який відповідає температурі експлуатації виробу, здійснюється її прогрівання на глибину покриття, що спричиняє перебіг фізико-хімічних процесів затверднення, термічного розкладу зв'язки із спученням і спіканням.

Ефективність захисної дії розроблених складів покриттів неможливо пояснити за рахунок їх теплофізичних характеристик. Теплофізичні властивості карбону, який знаходиться у складі покриття внаслідок термоокислювальної деструкції силіційелементорганічної сполуки, тісно пов'язані із умовами його формування та структури. Утворення ізолювального бар'єру для виходу легких продуктів у вигляді боросиліцієвого скла для перенесення тепла до поверхні підкладки створює захисний ефект.

Розроблення практичних рекомендацій для запобігання руйнуванню конструкційних матеріалів при високих температурах передбачає можливість прогнозування їх критичного стану, вище якого вони втрачають свої експлуатаційні властивості.

Динаміку розподілу температури при нагріванні матеріалу підкладки із покриттям можна прогнозувати шляхом моделювання процесів теплопередачі в однорідному твердому тілі за такою математичною моделлю:

$$\begin{cases} \frac{\partial \eta}{\partial t} = K_{\theta} \cdot \varphi(\eta) \cdot e^{\frac{k}{R \cdot T}} \\ T_{(x_1 0)} = T_n; q_{(x_1 0)} = 0; \\ \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{t=0} - \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{t=\theta} = \alpha \cdot (T_n - T) \end{cases} \quad (1)$$

У безрозмірному вигляді для пластини, яка знаходиться під впливом теплового потоку, маємо:

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

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

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

де ρ – густина підкладки, кг/м^3 ; C – теплоємність підкладки, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; T_n – температура підкладки, К ; t – час з моменту дії теплового потоку, с ; λ – коефіцієнт теплопровідності підкладки, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; x – просторова координата, м ; j – коефіцієнт форми об'єму досліджуваного об'єкта; K_{θ} – передекспоненціальний множник реакції окиснення, $1/\text{с}$; η – частка теплоти реакції окиснення, яка залежить від швидкості вигорання матеріалу, $\text{Дж}/\text{кг}$; Q – тепловий ефект реакції окиснення, $\text{Дж}/\text{кг}$; E – енергія активації, $\text{Дж}/\text{моль}$; R – універсальна газова постійна, $R = 8,313 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$; T – початкова температура матеріалу, К ; α – коефіцієнт теплообміну між поверхнею матеріалу і навколишнім середовищем, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; T_0 – температура навколишнього середовища, К ; θ – параметр, який характеризує температурний вплив на матеріал. З урахуванням вищенаведеного товщину шару поверхні покриття, яка деструктує, можна визначити за рівнянням.

Загальний інтеграл рівняння (2):

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

При заданих температурах на поверхні пластини, а також несиметричності задачі граничні умови будуть такі:

$$\text{При } \xi=0; \theta=0; \text{ а при } \xi=2; \frac{d\theta}{d\xi} = -Bi(\theta - \theta_0). \quad (6)$$

Підставляючи вирази (6) в (5), отримуємо вирази, які зв'язують параметри δ і θ_0 з константами інтегрування a і b :

$$b = \operatorname{arch}\sqrt{a}, \sqrt{2a\delta} \cdot th \left(\operatorname{arch}\sqrt{a} - \sqrt{2a\delta} \right) = Bi(2 \ln ch(\operatorname{arch}\sqrt{a} - \sqrt{2a\delta}) - \ln a - \theta_0) \quad (7)$$

У зв'язку з тим, що на одному боці пластини підтримується постійна температура ($Bi \rightarrow \infty$), значення $\delta > 2$, то рівняння (7) набуває вигляду:

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

де $a = 1 + 2,28e^{-0,65\theta_0}$.

При цьому величина шару поверхні покриття, в якій під дією теплового потоку проходить процес втрати маси (вигорання), можна отримати з рівняння:

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

де δ_{kp} – критична товщина шару покриття за умови несиметричного теплообміну під дією теплового потоку проходить процес піролізу з виділенням горючих газів (при $\beta > 0, \chi = 0$), мм; β – параметр, що характеризує горіння матеріалу; χ – параметр, який характеризує вигорання матеріалу; $f(\chi)$ – функція, яка враховує втрату матеріалу в процесі горіння.

Параметри β і χ розраховуються за рівняннями:

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

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

Враховуючи те, що процес нагрівання покриття проходить при відносно великих температурах, критерій Bi розраховувався з урахуванням втрати тепла за допомогою сумарного коефіцієнта тепловіддачі α :

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

$$\text{де } \alpha = 0,54 \left(\frac{g}{va_n} h^3 \frac{RT_c}{E} \right)^{0,25} \frac{\lambda_n}{h} + 4\sigma T_c^2, \quad (13)$$

де h – товщина зразка, м; λ, λ_n – теплопровідність матеріалу та повітря відповідно, Вт/(м·К); σ – стала Стефана-Больцмана, Вт/(м²·К⁴); g, v, a_n – прискорення сили тяжіння, кінематична в'язкість та температуропровідність повітря.

З урахуванням вищевказаного, для розрахунку δ використано рівняння:

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

де $f(\chi, \theta) = f_1(\chi) \cdot f_2(\theta)$ – функція, яка характеризує вплив густини теплового потоку та вигорання зразка і має вигляд:

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

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

Відомо, що процес деструкції покриття настає, коли температура перевищує критичну. Але при цьому займаються продукти піролізу не миттєво, а через деякий проміжок часу. В зв'язку з цим, час індукції розкладу покриття можна описати залежністю:

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

де $\tau_a = 1 + 2 \cdot \beta$ – період індукції при адіабатичних умовах; $f_1(\Delta, \chi) = \left[1 + 0,62 \frac{1 - 4\Delta^{-2} \sqrt{\chi}}{(\Delta - 0,95)^{0,9}} \right]$ – функція,

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

$f_2(Bi, \Delta) = \left[1 - \frac{[1 + 1,5 \cdot (1 - 0,1 \cdot \Delta)] Bi}{16(1 + Bi)} \right]$ – функція, яка враховує характер теплообміну плоскої пластини.

Аналіз літературних даних результатів досліджень кінетики процесу термічного розкладу покриттів, зокрема і вогнезахисних, показує, що максимальна швидкість втрати маси в оброблених зразків зсунуто в низькотемпературну область (менше від 853 К), при цьому втрата маси зразків проходить значно повільніше, в два етапи і на меншу величину порівняно з матеріалом без покриття. Енергія активації покритого матеріалу порівняно з вихідною збільшується до 7200–8400 Дж/моль, що знижує активність окислювальних процесів за рахунок взаємодії кисню не з матеріалом підкладки, а з компонентами захисного шару.

Отже, захисне покриття сповільнює процеси термоокиснення підкладки, підвищує енергію активації та знижує їх активність.

Проведеними дослідженнями встановлено, що із підвищенням ефекту теплозахисту товщина утворення оксидного шару на поверхні підкладки зменшується у 2–4,5 рази. З врахуванням захисту матеріалів від дії високотемпературної газової корозії розрахувати параметр, який характеризує вигорання матеріалу покриття, можна за залежністю:

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

Одержані дані показують, що із зростанням параметра χ час початку окиснення підкладки збільшується у 8–12 разів залежно від температури експлуатації.

Для розрахунку прийнято: Bi від 0,5 до 18,5 залежно від температури (від 498 К до 1273 К); товщина зразка металу $h=10$ мм; $E = 112,3$ кДж/моль; $Q = 7,5$ Дж/кг; $\lambda = 12$ Вт/м·К, та відповідно до захищеного металу: $E = 137,4$ кДж/моль; $Q = 12,3$ Дж/кг; $\lambda = 0,26$ Вт/м·К. За вхідні дані взято: $\alpha_m = 134,3 \cdot 10^{-2}$ м²/с; $\lambda_m = 0,112 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К.

Із збільшенням χ (підвищення ефекту захисту) час початку окиснення підкладки зміщується. Одержані результати підтверджені експериментальними даними, проведеними з використанням підкладки. За температури нагрівання вищій за 473 К проходять процеси термоокисної деструкції силіційелементорганічних сполук з утворенням карбонового залишку, який захищений шаром боросилікатного скла і наявність якого позитивно впливає на захисні властивості покриття в умовах високотемпературного нагрівання. Збільшення товщини покриття негативно впливає на процеси термодеструкції покриття. 6.

Висновок

Проведеними теоретичними і практичними дослідженнями встановлено залежність параметра окиснення поверхні захищеного металу від фізико-хімічних властивостей покриття. Наявність на поверхні захищеного металу вогнезахисного покриття змінює процес теплопередачі і дифузії кисню за рахунок утворення оплавленої плівки із значним вмістом карбону, який поглинає основну частку тепла.

1. Пащенко А.А., Свицерский В.А., Лавриненко С.В., Коррозионная стойкость кремнийорганических покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – М., 1984. – № 5. – С. 31–32.
2. Ємченко І.В. Композиційні захисні покриття / І.В. Ємченко // Вісник ЛКА: Зб. наук. праць. – 2004. – Вип. 6. – С. 158–163.
3. ДСТУ Б.В.1.1-4.98. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги.