

mgr inż. Mateusz Włodarczyk¹⁾
 dr inż. Mariusz Siciński¹⁾
 ORCID: 0000-0001-8083-1848
 prof. dr hab. inż. Dariusz Bieliński^{1)*}
 ORCID: 0000-0003-0675-4594

Morfologia i właściwości aplikacyjne powłok z pęczniejących farb ogniochronnych

Morphology and application properties of intumescent coatings

DOI: 10.15199/33.2022.09.12

Streszczenie. Do zabezpieczenia konstrukcji stalowych przed wpływem wysokiej temperatury, np. w wyniku pożaru, najczęściej stosuje się powłoki pęczniejące. W kontakcie z wysoką temperaturą tworzy się spęczniona warstwa izolacyjna. W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu różnych matryc żywicznych oraz katalizatora na właściwości barierowe i mechaniczne utwardzonej powłoki.

Słowa kluczowe: powłoki pęczniejące; zabezpieczenie przeciwpożarowe; skład farb pęczniejących.

Abstract. Intumescent coatings are most often used to protect steel structures against high temperatures, e.g. as a result of fire. Upon contact with high temperatures, a swollen insulating layer forms. The article presents the results of research on the influence of various resin matrices and the catalyst on the barrier and mechanical properties of the hardened coating.

Keywords: intumescent coatings; fire protection; composition of intumescent paints.

Podstawowym czynnikiem mającym wpływ na bezpieczeństwo pożarowe konstrukcji stalowej jest nośność ogniowa (R) jej elementów, czyli czas, po upływie którego w warunkach pożaru przestaje ona spełniać funkcję nośną lub przekroczone zostaje jej dopuszczalne odkształcenie. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie [1], określa wymagania dotyczące ochrony przeciwpożarowej obiektów budowlanych. Zgodnie z § 216 pkt 1 rozporządzenia, elementy głównej konstrukcji budynku powinny spełniać minimalne wymagania nośności ogniowej R , odpowiadające klasie odporności pożarowej budynku, co pokazuje tabela 1 [1].

Systemy ogniochronne są stosowane w warunkach wewnętrznych i zewnętrznych, dlatego też oprócz ochrony przed ogniem powinny one pełnić również rolę ochrony przed korozją [2, 3]. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z 7 czerwca 2010 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów [4], nie obejmuje systemów biernej/pasywnej ochrony

Tabela 1. Klasy odporności pożarowej budynku w zależności od nośności ogniowej R wybranych elementów jego konstrukcji [3]
Table 1. Building fire resistance class depending on the fire load capacity R of selected elements of its structure [3]

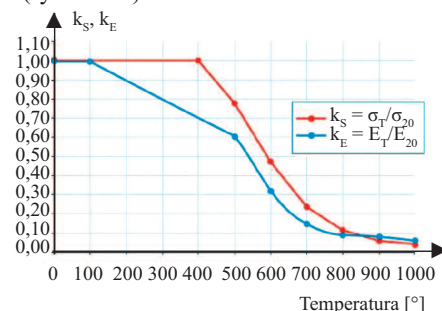
Klasa odporności pożarowej budynku	Nośność ogniowa R [min]	
	głównej konstrukcji	konstrukcji dachu
A	240	30
B	120	30
C	60	15
D	30	brak wymagań
E	brak wymagań	

przeciwpożarowej. Nie ma zatem konieczności wykonywania okresowych przeglądów takich zabezpieczeń, a jest to niesamowicie istotne z punktu widzenia trwałości oraz czy w krytycznym momencie materiał spełni swoją rolę. Z tego powodu osoba nadzorująca dany obiekt (właściciel, zarządca) powinna określić harmonogram okresowych przeglądów konstrukcji i jej konserwacji.

Metody bierne/pasywne zabezpieczenia przeciwpożarowego konstrukcji stalowych

W przypadku powierzchni niezabezpieczonych warstwą izolacyjną temperatura rzędu 500°C jest osiągana w warunkach pożaru niezwykle szybko. Niektóre źródła podają, że nawet w zaledwie 5 min stal po przekroczeniu tempe-

ratury 500°C drastycznie zmniejsza wytrzymałość [5], co może przyczynić się do zagrożenia w sytuacji kryzysowej (rysunek 1).



Rys. 1. Względny spadek wytrzymałości i modułu sprężystości stali węglowej w zależności od temperatury [6]

Fig. 1. The relative decrease in the strength and modulus of elasticity of carbon steel with temperature [6]

W celu ochrony konstrukcji stalowej przed utratą zdolności nośnych w warunkach pożaru stosuje się różnego rodzaju bierne/pasywne zabezpieczenia pożarowe. Należą do nich izolacje ogniochronne (w języku teorii niezawodności tzw. rezerwa zimna), stanowiące stały element konstrukcji. Mechanizm ich działania polega na wykorzystaniu małego współczynnika przenikania ciepła, pęcznienia pod wpływem temperatury czy wysokiego ciepła właściwego. **Do grupy pasywnych środków ogniochronnych konstrukcji stalowych zaliczamy:**

- izolacje pasywne termiczne (masy natryskowe, okładziny płytowe oraz za-

¹⁾ Politechnika Łódzka; Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników

* Adres do korespondencji: dariusz.bielinski@p.lodz.pl

bezpieczenia hybrydowe polegające na połączeniu obu wymienionych);

- **izolacje aktywne termicznie** (powłoki pęczniące i powłoki absorpcyjne). W przeciwieństwie do izolacji pasywnych termicznie, które nie zmieniają swoich właściwości w warunkach pożaru, reaktywne termicznie materiały zabezpieczające zmieniają się w wyniku wzrostu temperatury.

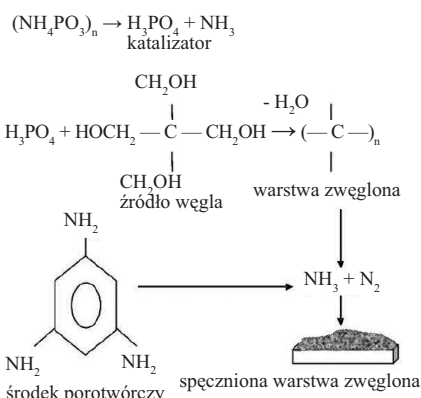
W artykule skupiono się na powłokach z farb pęczniących oraz przeanalizowano wady i zalety różnych ich typów. Takie powłoki, po osiągnięciu odpowiedniej temperatury, wielokrotnie zwiększają swoją pierwotną grubość, tworząc zwęgloną porowatą warstwę izolacyjną, chroniącą pokryty nią materiał przed nagłym wzrostem temperatury. Ponadto muszą wykazywać przyczepność do stalowej powierzchni, nie pękając i nie odpryskując pod wpływem rozszerzalności cieplnej stali.

Skład i mechanizm działania ogniochronnych powłok pęczniących

Farby pęczniące do ochrony konstrukcji stalowych zaczęto stosować na początku lat siedemdziesiątych XX wieku. Renesans zainteresowania tymi produktami nastąpił po zamachu na World Trade Center we wrześniu 2001 r. W składzie powłoki pęczniącej powinny koniecznie znaleźć się: źródło węgla odpowiedzialne za wytworzenie zwęglonej warstwy izolacyjnej oraz niepalniacz, czyli środek porotwórczy odpowiedzialny za jej spienienie [4]. Składnikami dostarczającymi węgiel są najczęściej wielofunkcyjne alkohole, takie jak pentaerytryt czy dipentaerytryt. Rzadziej wykorzystywane są skrobia, sorbitol, mannitol, dekstryna, metylo-melamina, żywice fenyloowo-formaldehydowe oraz polimery takie jak PA6, PC czy PUR. Jako składnik porotwórczy często stosuje się chloroparafinę lub inne substancje chemiczne, które zawierają dużą ilość azotu, np. melamina lub mocznik. Oprócz nich zastosowanie znalazły również dicyjanodiamina oraz żywica mocznikowo-formaldehydowa i melaminowo-formaldehydowa. W przypadku użycia chloroparafiny uzyskuje się dodatkowe korzyści, ponieważ rozkłada się ona z wydzieleniem chlorowodoru,

który dodatkowo opóźnia palenie, a pozostałość zwiększa ilość węgla w układzie. Istotnymi składnikami kompozycji są również katalizator oraz środek odwadniający, najczęściej w postaci soli kwasu fosforowego (np. polifosforan amonu), które stanowią źródło kwasu fosforowego. Źródłem kwasu mogą być również kwasy siarkowy, borowy, fosforowy oraz sole amonowe: borany; fosforany; siarczany; produkty reakcji mocznika z kwasem fosforowym czy amoniaku z P_2O_5 ; fosforan melaminy oraz związki fosforoorganiczne. Kwas, w wyniku rozkładu termicznego, daje produkty niezbędne do modyfikacji procesu pirolizy związków stanowiących źródło węgla [7]. W celu połączenia wszystkich składników farby używa się spoiw syntetycznych, najczęściej epoksydowych lub akrylowych, których zaletą jest łatwa aplikacja farby na ich bazie oraz twardość powłok po wyschnięciu [8]. Do podstawowego składu farb pęczniących dodaje się także inne związki, które mają za zadanie poprawę efektywności działania utworzonej powłoki, takie jak: boran cynku; borofosforany; borosiloksany; fosfazeny; krzemionkę; silikalit; zeolity; MMT; TiO_2 ; ZnO ; MnO_2 ; Ni_2O_3 ; CNT czy hydrotalicyt, które wykazują synergię działania z podstawowymi składnikami farb pęczniących w warunkach pożaru. Działanie ogniochronne powłoki pęczniącej przedstawiono na rysunku 2.

Wraz ze wzrostem temperatury powłoka zaczyna mięknąć, co reguluje użyta żywica. Towarzyszy temu degradacja i wydzielanie się niepalnych ga-



Rys. 2. Mechanizm działania powłok pęczniących

Fig. 2. Mechanism of action of intumescent coatings

zów, takich jak dwutlenek węgla lub amoniak [9]. Wydzielający się gaz penetruje uplastycznioną powłokę, wywołując jej spienienie i wzrost objętości. Dalszy przyrost temperatury prowadzi do powstania porowatej, zwęglonej warstwy o właściwościach izolacyjnych. Do pierwszych, istotnych z chemicznego punktu widzenia, zmian towarzyszących działaniu ognia na powłokę pęczniącą dochodzi w temperaturze ok. 200 – 250°C. Następuje wówczas rozkład związku stanowiącego źródło kwasu fosforowego. Uwolniony kwas reaguje następnie z poliolem, odszczepiając wodę [10]. W wyniku tej reakcji tworzy się ester, a powstająca para wodna spienia zwęgloną powłokę. Postępująca emisja wody i amoniaku oraz ubytek fosforu intensyfikują powstawanie struktur cyklicznych, które stopniowo przekształcają się w koks [11], stanowiący szkielet ekspandującej powłoki ochronnej powstającej w trakcie pożaru. Największy wzrost objętości warstwy ochronnej obserwowany jest w temperaturze ok. 300°C, kiedy dochodzi do zwiększonej emisji gazów pochodzących z rozkładu środków porotwórczych. Stopiona powłoka zatrzymuje gazy w swojej objętości i staje się nawet do 100 razy grubsza, niż była na początku [12]. Dalszy wzrost temperatury prowadzi do przekształcenia powłoki w gąbczastą, czarną masę, która ulega powolnemu spalaniu. W temperaturze powyżej 700°C tworzy się na powierzchni warstwa ceramiczna o właściwościach barierowych dla tlenu z powietrza, izolująca termicznie podłoże.

Badania i rozwój ogniochronnych farb pęczniących skupiają się na trzech obszarach, dotyczących poprawy:

- 1) zachowania się powłok w trudnych warunkach środowiskowych;
- 2) właściwości izolacyjnych powłok przy jednoczesnym zmniejszeniu ich grubości;
- 3) stabilności właściwości mechanicznych powłok.

Systemy ogniochronne

Ze względu na niewystarczającą odporność antykorozyjną, powłoki przeciwogniowe stosuje się w formie systemów z warstwami gruntującą/antyko-

rozyjną (chroniącą podłoże stalowe przed korozją oraz zapewniającą dobre połączenie z warstwą przeciwogniową, grubości 60 – 120 μm) i nawierzchniową (zabezpieczającą przed środowiskiem zewnętrznym oraz pełniącą funkcje dekoracyjne; grubości 40 – 120 μm). Całość nakłada się zwykle w komorach lakierniczych przed montażem konstrukcji, chociaż aplikacje in situ są również praktykowane, szczególnie w przypadku istniejących obiektów poddawanych remontom.

Jednym z najważniejszych parametrów wpływających na skuteczność działania farby pęczniającej jest jej **grubość**. Wpływa ona bezpośrednio na **odporność ogniową** chronionej konstrukcji stalowej lub jej elementów. Grubość powłoki farby pęczniającej przyjmuje się na podstawie wskaźnika ekspozycji A_m/V (stosunek pola powierzchni przekroju niezabezpieczonego A_m do obwodu elementu) [13]. Istnieje graniczna grubość farby, po przekroczeniu której nie obserwuje się wzrostu izolacyjności powłoki, a czasami może ona nawet ulec pogorszeniu. Przy nakładaniu powłok należy przestrzegać reżimów dotyczących temperatury, wilgotności, grubości nakładanych warstw i czasu pomiędzy ich nakładaniem.

Oprócz ogniochronności najważniejszymi parametrami całego systemu są **szczelność powłoki nawierzchniowej** oraz **ochrona przed wilgocią**. Europejska norma EN 13381-8:2013 dotycząca systemów pęczniających do ochrony stali obejmuje takie parametry, jak współczynniki przekroju, grubość nałożonego materiału ochronnego, temperaturę i czas ekspozycji.

Przygotowanie próbek i metody badań

Celem badań prezentowanych w artykule było opracowanie farby pęczniającej charakteryzującej się dobrymi właściwościami izolacyjnymi oraz aplikacyjnymi. Na podstawie analizy rynku wyznaczono 3 parametry, których poprawa spowoduje, że opracowany produkt będzie się wyróżniał na tle konkurencji:

- 1) powstawanie zacieków przy nałożeniu grubej warstwy mokrej;
- 2) czas schnięcia powłoki;
- 3) izolacyjność powłoki.

Skład farb przedstawiono w tabeli 2. Próbkę do badań wykonano za pomocą disolwera laboratoryjnego, wyposażonego w chłodzący płaszcz wodny, umożliwiający wyłączenie układu w przypadku przekroczenia temperatury 40°C. W celu uzyskania zadowalającego stopnia roztarcia, otrzymane dyspersje poddawano procesowi mielenia w horyzontalnym młynie kulowym z wykorzystaniem kulek cyrkonowych o średnicy 1,1 mm. Odbywało się ono w cyklach w obiegu zamkniętym między disolwerem a młynem, aż do uzyskania stopnia uziarnienia poniżej 50 μm .

Tabela 2. Skład badanych farb pęczniających

Table 2. Composition of the tested intumescent paints

Składniki [% wag.]	Receptura			
	A	B	C	D
Żywica winylo-akrylowa	10	0	10	0
Roztwór żywicy akrylowej w ksylenie	0	25	0	25
Katalizator 1	27,5	0	0	27,5
Katalizator 2	0	27,5	27,5	0
Źródło węgla	9	9	9	9
Środek spieniający	9	9	9	9
Napełniacze	13,8	13,8	13,8	13,8
Ksylene	30,7	15,7	30,7	15,7
Razem	100	100	100	100

Lepkość farb oznaczano w temperaturze pokojowej metodą kubków wypływowych wg PN-EN ISO 2431. Próbkę do badań wstępnie kondycjonowano w temperaturze pokojowej (23°C) przez 12 h. Wielkość kubka dobierano w taki sposób, aby badana próbka była w stanie wypłynąć z niego w czasie 30 – 100 s, co gwarantował kubek o średnicy otworu wypływowego 4 mm.

Gęstość farb oznaczano metodą piknometryczną, z wykorzystaniem piknomietru metalowego oraz wagi analitycznej. Przed wykonaniem pomiaru próbki kondycjonowano w temperaturze pokojowej (23°C) przez 12 h. Badanie wykonano zgodnie z PN-EN ISO 2811.

Wymalowania o różnej grubości poddano ocenie wizualnej w celu porównania i wybrania spośród nich powłoki o wystarczającej sile krycia. Oznaczenia stopnia roztarcia farb wykonano przy użyciu grindometru wyskalowanego w mikrometrach oraz zgarnia-

cza, którym rozprawdzano badany produkt po powierzchni aparatu. Odczyt na przyrządzie pomiarowym ustalano każdorazowo na podstawie głębokości rowka, przy której cząstki stałe były wyraźnie zauważalne w badanej farbie. Do badań wykorzystano grindometr o zakresie 100 μm . Oznaczenia wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 1524.

Pomiar czasu schnięcia powłok prowadzono przy użyciu płaskiego pędzla malarskiego z miękkim włosiem. W równych odstępach czasowych (co 3 min) dotykano wymalowanej powłoki i obserwowano, czy zostają na niej ślady po dotknięciu. Pomiar zakończono, kiedy nie obserwowano śladów na powłoce. Grubość powłok oznaczano przy użyciu grubościomierza cyfrowego. Pomiar wykonywano na utwardzonej powłoce, po całkowitym jej wyschnięciu. Po każdym pomiarze sprawdzano, czy na powłoce nie ma śladu po trzpieniu pomiarowym, ponieważ jego zagłębienie w powłokę spowodowałoby przekłamanie wyniku.

Morfologię i homogeniczność powłok badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej, umożliwiającą chemiczne mapowanie powierzchni. Morfologię próbek określano przy powiększeniu 500x, stosując detektor elektronów wtórnych (LVD) o napięciu przyspieszającym 10-18 kV, pracujący w niskiej próżni (60 Pa).

Badanie połysku powłok prowadzono przy użyciu połyskomierza. Oznaczenia wykonywano po wyschnięciu i całkowitym utwardzeniu powłoki w takich samych warunkach oświetleniowych. Analizę zmiany koloru powłok prowadzono przy użyciu spektrofotometru. Wymalowaną, wysuszoną i utwardzoną płytkę umieszczano w szczelinie pomiarowej (25 mm) i porównywano z próbką referencyjną, sumując wynik delty długości fali w przypadku czterech kolorów: czerwonego; żółtego; niebieskiego i zielonego.

Badanie twardości powłok przeprowadzono w sposób klasyczny, metodą ołówkową za pomocą ręcznego wózka wraz z zestawem ołówek. Wykonywano kolejne zarysowania powierzchni, rozpoczynając od ołówka o najmniejszej twardości – 6B i zwiększając aż

do osiągnięcia rysy dłuższej niż 3 mm na powierzchni powłoki. Dodatkowo, twardość oraz odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej powłok zostały zbadane przy użyciu aparatu NanoTest 600, wykorzystując diamentowy indenter o geometrii Berkovicha. Badania przeprowadzono przy szybkości obciążania/odciążania $dP/dt = 0,5 \text{ mN/s}$ w zakresie siły do $P_{\text{max}} = 10 \text{ mN}$, czemu odpowiadała głębokość indentacji nieprzekraczająca $3 \mu\text{m}$. Pomiary wykonywano w kontrolowanych warunkach temperatury $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $60 \pm 5\%$. Mikrotwardość powłok obliczano na podstawie przebiegu krzywej odciążania, korzystając z procedury zaproponowanej w [14].

Do oznaczenia przyczepności powłoki wykorzystano metodę pull-off, opisaną w normie PN-EN ISO 4624. W celu przyklejenia stempla pomiarowego do wyschniętej powłoki użyto dwuskładnikowego kleju epoksydowego, charakteryzującego się bardzo dobrą adhezją do badanych powłok. Stemple pozostawiono na 24 h w celu wyschnięcia i pełnego związania kleju. Obszar wokół stempli, zabrudzony klejem, oczyszczano każdorazowo z nadmiaru kleju, aby jego obecność nie wpływała na wyniki pomiarów. Za pomocą zrywarki pneumatycznej dokonywano pomiaru siły, przy której następowało odrywanie stempla z powłoką od podłoża.

Badanie przyczepności uzupełniono o wyniki badań odporności powłok na uszkodzenia mechaniczne o charakterze adhezyjno-kohezyjnym, uzyskane metodą siatki nacięć wg PN-EN ISO 16276-2. Do badania przygotowano wycinki blachy zimnowalcowanej o wymiarach $10 \times 15 \text{ cm}$ i grubości 2 mm, obrobione metodą strumieniowo-ścierną, a następnie oczyszczone ze smaru i pyłu za pomocą rozpuszczalnika organicznego. Na tak przygotowane podłoże nanoszono podkład epoksydowy metodą natrysku pneumatycznego. Po 24 h utwardzania nanoszono farby ogniochronne tą samą metodą, osiągając grubość mokrej warstwy ok. $1000 \mu\text{m}$. Wyschnięte powłoki sezonowano przez 14 dni w temperaturze ok. 23°C . Gotowe próbki powłok nacinano i wzdłuż nacięć naklejało taśmę klejącą, którą odrywano, oceniając uszko-

czenie próbek wg standardów załącznika A do normy.

Do zbadania odporności powłok na zginanie wykorzystano przyrząd ze sworzniem stożkowym. Powłoki o grubości ok. $1000 \mu\text{m}$ nanoszono na oszlifowaną powierzchnię blachy ze stali ocynkowanej o grubości 0,5 mm i wymiarach $75 \times 150 \text{ mm}$. Przed badaniem próbki sezonowano przez 72 h do pełnego utwardzenia. W przypadku zauważenia pęknięć powłoki sprawdzano je pod lupą o powiększeniu 10x.

Odporność powłok na starzenie termooksydacyjne ($70^\circ\text{C}/72 \text{ h}$) określono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Badania wykonano przy użyciu spektrometru wyposażonego w przystawkę do pomiarów metodą całkowitego wewnętrznego odbicia z kryształem diamentowym. Widma absorbancji IR warstwy wierzchniej rejestrowano w zakresie $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (64 skany, rozdzielczość 4 cm^{-1}). Efekty starzenia mierzono dodatkowo metodą mikroindentacji, oznaczając zmianę twardości warstwy wierzchniej powłoki po starzeniu.

Wyniki badań

Zastosowane proporcje składników umożliwiły uzyskanie farby o wymaganej lepkości, gęstości, sile krycia i odporności na zacieki (tabela 3). Są to kluczowe parametry z punktu widzenia właściwości aplikacyjnych produktów.

Tabela 3. Właściwości aplikacyjne badanych farb pęczniących

Table 3. Application properties of tested intumescent paints

Właściwości	Receptura			
	A	B	C	D
Lepkość [s]	23	24	24	23
Gęstość [kg/m^3]	1,251	1,264	1,244	1,249
Stopień rozrarcia [μm]	60	70	70	50

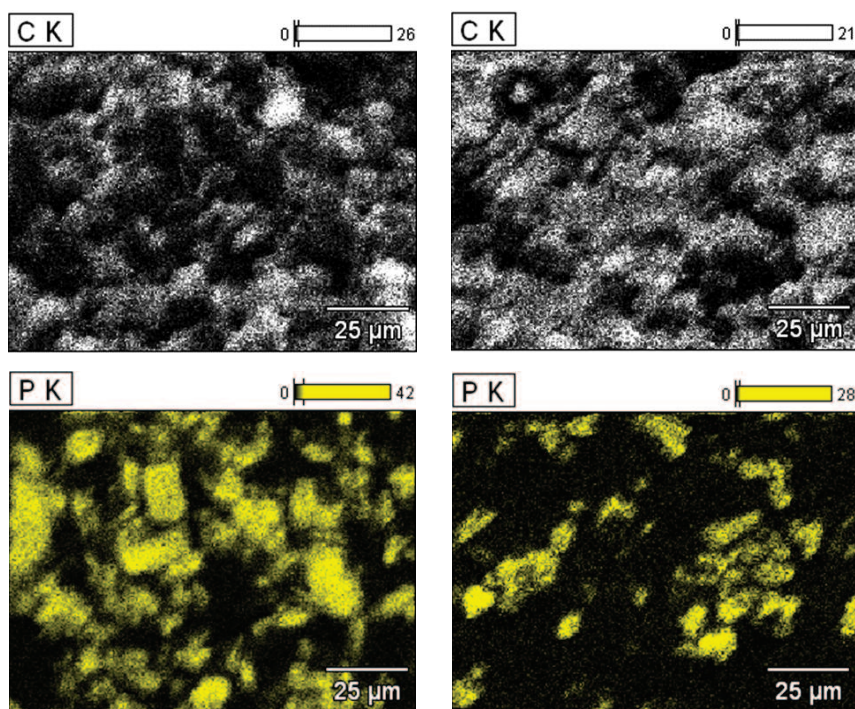
Problem krycia rozwiązano, zwiększając ilość napelniacza (bieli tytanowej), natomiast odporność farb na zacieki uległa poprawie po zmianie rozpuszczalnika z mniej lotnego na bardziej lotny (kombinacja octanu butylu i ksylenu). Pojawił się też problem „kraterowania” powłoki podczas aplikacji. Zbyt szybkie wysychanie wierzchniej warstwy powłoki blokowało proces odparowania pozostałego rozpuszczalnika

z wnętrza powłoki, który uwalniając się, uszkadzał powierzchnię. Problem udało się wyeliminować przez odpowiedni dobór stosunku rozpuszczalników.

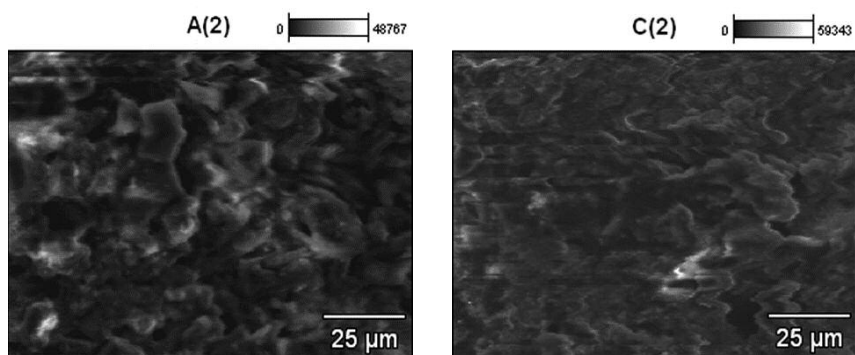
Mielenie farby w młynach perełkowych jest procesem kosztownym, wymagającym dużego nakładu energii i czasu, dlatego też przeprowadzono próby z zastosowaniem napelniaczy o mniejszym rozmiarze cząstek i/lub przejawiających mniejszą tendencję do aglomeracji. Stopień homogeniczności i morfologię powłok porównano odpowiednio na mapach SEM EDS i zdjęciach SEM (fotografie 1 ÷ 4). Mapy dystrybucji wybranych pierwiastków, takich jak węgiel i fosfor, porównywano dla układów różniących się rodzajem żywicy i zastosowanego katalizatora spalania. W próbkach A i C (na bazie żywicy winylo-akrylowej) zmienia się stosunek zawartości C/P, jednak bardziej ciągłą strukturę węgla daje się zaobserwować dla próbki C – fotografia 1. Raczej niespodziewanie w warstwie wierzchniej powłoki A – zawierającej katalizator o mniejszej zawartości fosforu (katalizator 1) zaobserwowano większy udział tego pierwiastka w porównaniu z powłoką C – zawierającą katalizator o większej zawartości fosforu (katalizator 2).

Mniejsza zawartość fosforu w warstwie wierzchniej kompozytu C może świadczyć o lepszym powinowactwie chemicznym katalizatora 2 do żywicy winylo-akrylowej. Większa obecność węgla w warstwie wierzchniej próbki C może również sprzyjać lepszym właściwościom barierowym powłoki. Ponadto próbka C jest bardziej gładka (co ma niewątpliwie pewien wpływ na wyniki SEM EDS) pomimo tego, że zawiera katalizator o większym średnim rozmiarze cząstek (fotografia 2). Natomiast w przypadku powłok B i D na bazie żywicy akrylowej, katalizator 1 w próbce D, pomimo mniejszej zawartości fosforu, jest bardziej widoczny w warstwie wierzchniej powłoki w porównaniu z katalizatorem 2 (fotografia 3).

Można wnioskować, że żywica akrylowa jest mniej kompatybilna z badanymi katalizatorami na bazie polifosforanu amonu niż żywica winylo-akrylowa. Jest to tym bardziej widoczne, im mniejsze są ziarna katalizatora i im mniej zawiera on fosfor. Pewną rolę może tu



Fot. 1. Mapy SEM EDS węgla i fosforu próbek powłok A (lewa strona) i C (prawa strona)
Photo 1. SEM EDS carbon and phosphorus maps for coating samples A (left side) and C (right side)



Fot. 2. Morfologia powierzchni próbek powłok: A (lewa strona) i C (prawa strona)
Photo 2. Surface morphology of coating samples: A (left side) and C (right side)

odgrywać polarność, która jest mniejsza w przypadku katalizatora 1 w porównaniu z katalizatorem 2.

Żywica akrylowa zastosowana jako baza badanych farb pęczniących zachowuje się więc gorzej niż żywica winylo-akrylowa. Wierzchnia warstwa powłok zawiera w jej przypadku więcej polifosforanu fosforu, co widać, porównując układy zawierające katalizator 1 (receptury A i D), a morfologia powierzchni jest mniej jednorodna, co jest szczególnie widoczne w przypadku porównania układów z katalizatorem 2 (receptury B i C) – fotografia 4. Wyniki badania przyczepności wykonanych powłok do podłoża stalowego oraz ich wytrzymałości mechanicznej zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Przyczepność i wytrzymałość mechaniczna badanych powłok
Table 4. Adhesion and mechanical strength of the tested coatings

Właściwości	Receptura			
	A	B	C	D
Twardość oznaczona metodą ołówkową				
Po 14 dniach	H	HB	H	HB
Po 30 dniach	H	H	H	H
Przyczepność do podłoża				
Metoda pull-off [MPa]	2,61	2,13	3,07	2,07
Metoda siatki nacięć [0-5]	1	1	0	2
Odporność na zginanie				
Pęknięcia po 18 h	brak	brak	brak	2 o długości 4 mm

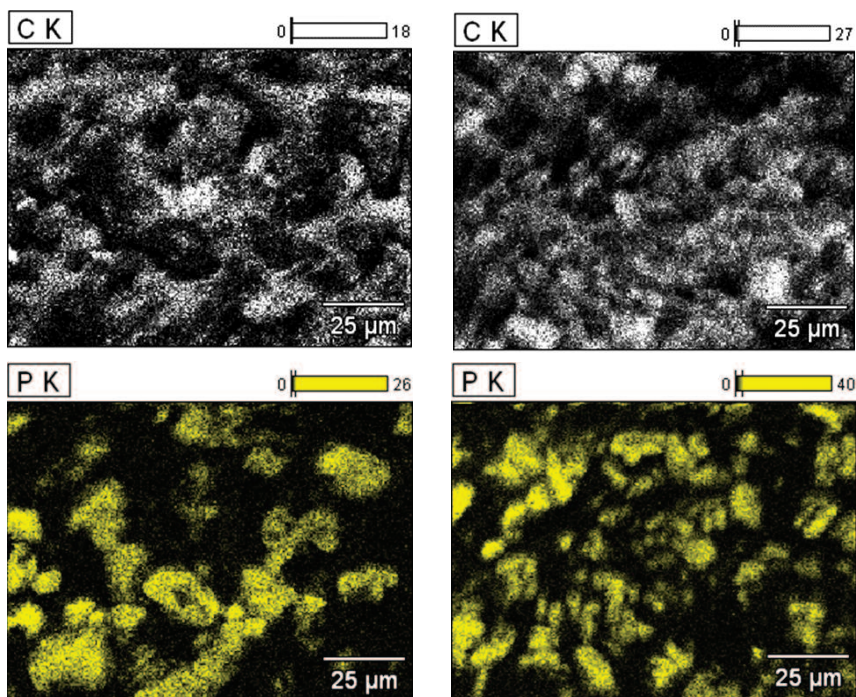
W następstwie starzenia termooksydacyjnego badanych powłok nie zaobserwowano istotnych zmian w widmach FT-IR warstwy wierzchniej. Niewielkie zmiany ilościowe w zakresie pasma absorpcji przy liczbie falowej 3400 cm^{-1} , pochodzącego od drgań w grupach hydroksylowych i N-H [15], zanotowano jedynie w przypadku próbki B. Natomiast w wyniku starzenia próbki C pojawiło się nowe pasmo absorpcji przy liczbie falowej 2320 cm^{-1} , najprawdopodobniej pochodzące od utleniania produktów dysocjacji polifosforanu amonu [16]. W obu przypadkach może to świadczyć o trochę większej podatności na procesy starzeniowe układów zawierających katalizator 2. Nie stwierdzono natomiast zmian starzeniowych kompozytów w zależności od zastosowania żywicy różnego rodzaju. Powłoki różniły się natomiast znacznie, jeśli chodzi o mikro-twardość, wykazując jej nieznaczny spadek w następstwie starzenia termooksydacyjnego (tabela 5), który jest najbardziej widoczny w przypadku próbek A i C (odpowiednio ok. 47 i 24%).

Tabela 5. Wpływ starzenia termooksydacyjnego na mikro-twardość badanych powłok
Table 5. Influence of thermooxidative aging on the microhardness of the tested coatings

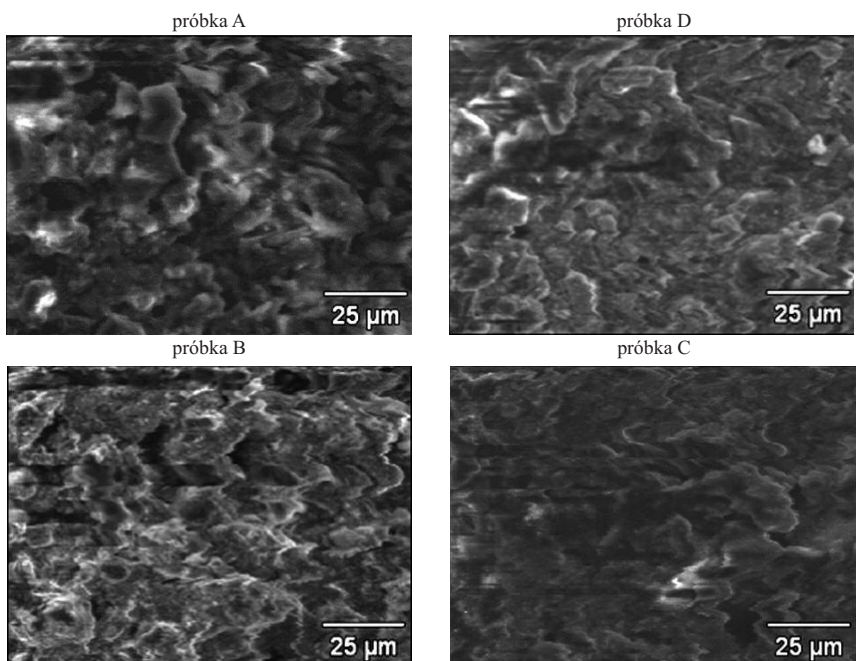
Powłoka	Mikro-twardość [MPa]	Deformacja plastyczna [%]
A	43,9±7,3	96,2±0,5
A po starzeniu	23,2±2,8	95,3±0,7
B	113,3±9,4	93,5±1,0
B po starzeniu	109,7±29,7	94,5±1,4
C	27,6±1,9	94,0±0,5
C po starzeniu	20,9±1,0	95,5±0,2
D	106,6±34,2	88,7±1,7
D po starzeniu	106,1±35,4	92,2±1,3

Twardość warstwy wierzchniej żadnej z powłok nie zwiększyła się pod wpływem długotrwałego wygrzewania w temperaturze 70°C , czyli nie nastąpiło ich dalsze dosieciowanie. Zwraca uwagę duży udział trwałego odkształcenia powłok w całkowitym ich odkształceniu, przekraczający 90%.

Zdecydowanie mniejsze wartości mikro-twardości powłok na bazie żywicy winylo-akrylowej (A i C) w porównaniu z powłokami na bazie żywicy akrylowej (B i D) można byłoby wytłumaczyć większą zawartością rozpuszczalnika



Fot. 3. Mapy SEM EDS węgla i fosforu próbek powłok: B (lewa strona) i D (prawa strona)
 Photo 3. SEM EDS carbon and phosphorus maps for coating samples B (left side) and D (right side)



Fot. 4. Wpływ rodzaju żywicy na morfologię powierzchni powłok zawierających katalizator 1 (górny rząd – próbki A i D) oraz katalizator 2 (dolny rząd – próbki B i C)
 Photo 4. Effect of the resin type on the surface morphology of the coatings containing catalyst 1 (top row – samples A and D) and catalyst 2 (bottom row – samples B and C)

w układzie (tabela 2). O ile jednak starzenie termiczne praktycznie nie wpływa na mikrotwardość powłok na bazie żywicy akrylowych, to zdecydowanie zmniejsza jej wartość w przypadku poddania starzeniu powłok zawierających żywicę winylo-akrylową (A i C sięgają odpowiednio 47 i 24 %). Oznacza to, że

są one mniej odporne na starzenie. Porównując otrzymane wyniki mikromechaniczne (mikroindentacja) i morfologiczne (SEM) z wynikami dotyczącymi składu chemicznego (SEM EDS i FT-IR), można wyciągnąć wniosek, że przejawy starzenia zaobserwowane w przypadku powłok na bazie żywicy

winylo-akrylowej mają naturę strukturalną, a nie chemiczną i dotyczą bardzo płytkiej warstwy od powierzchni powłoki, nieprzekraczającej kilku mikrometrów.

Literatura

- [1] Dz.U. 2019, poz. 1065 Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z 12.04.2002.
- [2] UL 2431:2019 Standard for Safety – Durability of Fire Resistive Coatings and Materials.
- [3] PN-EN 16623:2015-03 Farby i lakiery – Powłoki reaktywne do ochrony podłoża metalowych przed ogniem – Definicje, wymagania, właściwości i znakowanie.
- [4] Dz. U. 2010, nr 109, poz. 719 Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z 7.06.2010.
- [5] Turkowski P, Sulik P. Projektowanie konstrukcji stalowych z uwagi na warunki pożarowe według Eurokodu 3. 2015. ITB.
- [6] ECCS – European Fire Design of Steel Structures 2e Ec1 – Actions on Structures – Part 1-2: Actions on Str. Exposed to Fire. Ec3 Design of Steel Structures. Part 1-2. Association of Teachers of Mat. 2015.
- [7] Skowroński W. Teoria bezpieczeństwa pożarowego konstrukcji metalowych. 2001. PWN.
- [8] Zubielewicz M. Powłoki pęczniące do przeciwogniowego zabezpieczenia konstrukcji stalowych. Ochrona przed Korozją. 2009; 52 (6): 234–237.
- [9] Camino G, Delobel R. w: Fire Retardancy of Polymeric Materials. Grand A.F., Wilkie Ch.A. (Eds). Marcel Dekker Inc., 2000: 218. New York.
- [10] Camino G., Costa L., Trossarelli L. Polym. Degrad. Stabil. 1990; 27: 285.
- [11] Camino G, Lomakin S. w: Fire and Retardant Materials. Horrocks A. R., Price D. (Eds). CRC, Woodhead Publishing Ltd. 2001; 318. Cambridge.
- [12] Puri RG, Khanna AS. Intumescent coatings: A review on recent progress. Journal of Coatings Technology and Research. 2017; 14: 1 – 20.
- [13] <https://www.infoarchitekta.pl/artykuly:3-nowosci-firmowe:14719-poradnik-inzyniera-ochrona-przeciwpozarowa-konstrukcji-stalowych.html>.
- [14] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res. 1992; 7: 1564 – 1583.
- [15] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. 2007. PWN.
- [16] Young S-S, Chen Z-B. The study on aging and degradation mechanism of ammonium polyphosphate in artificial accelerated aging. Procedia Engineering. 2018; 211: 906–910.

Przyjęto do druku: 01.08.2022 r.