

УДК 666.949:666.767

Е. И. Румынская, младший научный сотрудник
(ГП «Институт жилища – НИПТИС им. Атаева С. С.»);
М. И. Кузьменков, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ НА ФОСФАТНОЙ СВЯЗКЕ

Представлена краткая характеристика средств огнезащиты стальных строительных конструкций. Дано обоснование перспективности использования фосфатных связок для получения огнезащитных покрытий. Разработан состав огнезащитного покрытия на основе фосфатного связующего холодного отверждения и изучены его свойства.

A brief description of fire protection for structural steel construction has been presented. The substantiation of the prospects of using phosphate cover for flame retardants have been made. The composition of flame retardant coatings based on cold cure phosphate binder have been developed. The composition of flame retardant coatings based on phosphate binder cold cure. The properties of flame retardants have been investigated.

Введение. Актуальность проблемы обусловлена существующими в Республике Беларусь тенденциями роста социальных и экономических потерь от пожаров. По данным [1], за последние 25 лет количество пожаров в стране утроилось, гибель людей возросла в 4 раза, а потери от этого достигли 1% ВВП.

Согласно статистике МЧС, в Республике Беларусь за 2011 г. произошло около 9 тыс. пожаров, в результате которых погибло свыше 1,2 тыс. человек, уничтожено 1,5 тыс. строений.

Одними из наименее пожарозащищенных строительных элементов являются стальные несущие конструкции. Для большинства сталей критическая температура принята равной 500°C, а после достижения ее происходят деформации строительных конструкций и практически мгновенное их разрушение [2].

Для огнезащиты стальных конструкций требуются материалы 1-й группы огнестойкости, способные обеспечивать при огневом воздействии до 1100°C их теплоизоляцию в течение 150 мин [3, 4].

Основными компонентами средств огнезащиты, обуславливающими их свойства, являются, безусловно, вяжущие вещества. Именно они создают покрытие, определяют его главные физико-химические и эксплуатационные свойства, т. е. обеспечивают его огнестойкость, адгезию к подложке, долговечность и др.

Для придания огнезащитным покрытиям 1-й группы огнестойкости вводят наполнители и модифицирующие добавки, которые препятствуют действию теплового потока на защищаемую конструкцию и сохраняют свои свойства при огневом воздействии.

Огнезащитные составы [5–7] содержат следующие виды ингредиентов:

– тугоплавкие компоненты, способные сохранять свои свойства при высоких температурах;

– вспучивающиеся или вспученные вещества, способные теплоизолировать конструкцию;

– компоненты, содержащие в своем составе химически связанную воду;

– антипирены: легкоплавкие соли борной, фосфорной и кремниевой кислот и/или вещества, при нагревании разлагающиеся с выделением газов, не поддерживающих горение.

При разложении антипиренов часть тепла расходуется на подавление эндотермического процесса, что повышает температуру воспламенения. Выделяющиеся при этом негорючие газы препятствуют распространению пламени.

В настоящее время в СНГ производятся и применяются различные виды огнезащитных материалов, отличающихся по степени огнестойкости. Их изготавливают на основе органических и неорганических вяжущих, наполнителей и модифицирующих добавок.

Вспучивающиеся покрытия на основе органических связующих [8, 9] технологичны, обладают высокими архитектурно-декоративными и техническими характеристиками. Однако они обеспечивают повышение предела огнестойкости конструкций только до 1 ч, а продукты горения таких покрытий токсичны и могут привести к массовому удушью людей в случае пожара. Покрытия демонстрируют недостаточно высокую стойкость к воздействию производственной атмосферы и повышенной влажности, в результате чего на поверхности стальной конструкции и под покрытием в течение длительной эксплуатации (более 3 лет) возникают и развиваются очаги коррозии, снижается адгезионная прочность, происходит отслоение и растрескивание покрытий, что ведет к снижению длительности огнезащиты.

К таким покрытиям относятся следующие материалы отечественных и зарубежных торговых

марок: Агнитерм М (Республика Беларусь), Агнитерм МР (Республика Беларусь), Синатерм 1 (Республика Беларусь), ГАРД (Республика Беларусь), Протерм СЕ (Россия), Феникс СТС (Россия), Феникс СТВ (Россия), Unitherm ADR (Германия), Tikra Termstop (Словения).

Огнезащитные смеси на жидком стекле (ОПВ-1, ОФП-МВ, ОПВ-180, ВПМ и др.) могут использоваться в помещениях с относительной влажностью не более 60%, что исключает их применение вне помещений. В то же время огнезащита многих технических сооружений снаружи еще более востребована, чем внутренняя защита. Кроме того, у них короткие сроки хранения, они менее технологичные, чем сухие смеси, хрупкие, характеризуются низкой адгезией, недостаточной климатической стабильностью и долговечностью. Со временем такие составы в затвердевшем состоянии покрываются пятнами (белесый налет) и трещинами, что ухудшает декоративные и эксплуатационные свойства обработанных поверхностей. Причиной этого является карбонизация – химическое взаимодействие составов с содержащимися в воздухе углекислым газом и другими агрессивными газами.

Огнезащитные средства на основе фосфатных связующих используются в качестве защитных покрытий по стали [10]. Огнезащитные средства на фосфатных связках [11], сохраняющих свои свойства и при воздействии температурных нагрузок до 1600°C, обладают пределами огнестойкости не менее 150 мин, водостойкие, что позволяет их использовать как для внутренних, так и для наружных работ. Составы на основе фосфатных связующих нашли широкое промышленное применение за рубежом, особенно в таких странах, как США, Китай, Япония, что подтверждается многочисленными патентами и публикациями [12–15]. Кроме того, фосфатные соединения, в качестве антипиренов в промышленном масштабе используются во многих огнезащитных составах на основе органических связующих.

На основе вышеизложенного следует заключить, что в Республике Беларусь существует острая проблема огнезащиты металлоконструкций, и в то же время отсутствуют материалы отечественного производства с пределами огнестойкости 150 мин.

Исходя из вышеизложенного, целью исследования явилась разработка доступных и эффективных материалов 1-й группы огнестойкости для огнезащиты стальных конструкций и изучение их свойств.

Основная часть. Рассмотрев все основные виды связующих и средств огнезащиты на их основе, можно сделать вывод, что основными требо-

ваниями, предъявляемыми к огнезащитным составам 1-й группы огнестойкости, являются:

- способность сохранять свои свойства при температурном воздействии до 1100°C в течение не менее 150 мин;
- способность изолировать тепловой поток огневого воздействия, препятствовать разрушению защищаемого материала;
- долговечность;
- водостойкость;
- адгезия к стальным конструкциям;
- способность ингибировать коррозию стальных конструкций;
- отсутствие выделения токсичных веществ при огневом воздействии.

Всем требованиям в наибольшей мере соответствуют огнезащитные составы на фосфатных связующих. Данные типы связующих обеспечивают наибольшие пределы огнестойкости, так как они являются в большинстве своем тугоплавкими соединениями, не разрушаются под действием теплового потока, сохраняют свою структуру и свойства при требуемом термическом воздействии.

Для использования в огнезащитных составах наиболее подходящими являются мономерные фосфаты. Это объясняется тем, что исходный мономерный анион, входящий в состав кислой соли (ортофосфат), при повышении температуры способен к поликонденсации. При температуре 150–170°C вследствие реакции поликонденсации выделяется химически связанная вода, в результате чего образуется димер (пирофосфат). Процесс дегидратации является эндотермическим, что снижает теплоту горения при пожаре. Выделяющиеся пары воды блокируют доступ теплового потока к конструкции и кислорода к очагу горения. Выделение химически связанной воды продолжается до температуры 450°C, при которой образуются метафосфаты (полифосфаты). Кроме того, еще одним достоинством мономерного аниона является тот факт, что мономер, входящий в состав кислой соли, будет проявлять адгезионные свойства. Причем адгезия будет обусловлена химическим взаимодействием кислой соли с поверхностной пленкой оксида железа на поверхности стальных строительных конструкций.

В качестве катиона в фосфатных связующих можно использовать металлы (такие как натрий, кальций, магний, алюминий), катионы которых при взаимодействии с фосфатами проявляют в какой-то мере сходные свойства, или аммонийную соль. Фосфаты аммония в данном случае использовать предпочтительней, так как катион аммония при воздействии высоких тем-

ператур сам способен разлагаться с выделением газообразных продуктов (аммиак), не поддерживающих горение, и таким образом вносить свой вклад в блокирование очагов горения. К тому же при дальнейшем температурном воздействии разложение аммиака на азот и водород идет с затратами энергии, что также снижает температуру пожара.

Резюмируя все вышеизложенное, а также принимая в расчет и экономический фактор, можно заключить, что сырьевым компонентом может быть аммофос, состоящий в основном из дигидрофосфата аммония, при небольшом содержании гидрофосфата аммония.

Однако применение аммофоса не получило широкого распространения для огнезащиты стальных строительных конструкций по причине того, что фосфаты аммония не устойчивы к климатическим воздействиям, не влагостойки, а их отверждение происходит при термообработке.

Для придания огнезащитному составу способности отверждаться на холоду производилось введение в базовый состав магнийсодержащего соединения. Однако сроки схватывания магнийфосфатных связующих составляют 1–2 мин даже с использованием замедлителя (5–10% по массе). Введение большого количества замедлителя является технически и экономически нецелесообразным.

Учитывая это обстоятельство, разработку огнезащитного состава вели на основе магнийхромфосфатной связки, так как она обладает большими сроками схватывания и, кроме того, лучшими антикоррозионными свойствами для стальных конструкций. При получении таких связок в качестве нейтрализующего агента фосфорной кислоты может быть использован вторичный огнеупор (переклазохромитовый, хромитопереклазовый и др.) [16]. Следует отметить, что система $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ не изучена, сведений о характере кристаллизационных процессов, лежащих в основе тверде-

ния этой композиции, в литературе не обнаружено. Проведение исследований процесса фазообразования в вышеуказанной системе в равновесных условиях представляет научный интерес. Результаты позволят управлять процессом получения связующего и внесут определенный вклад в химию и технологию фосфатных материалов.

Исходя из вышеизложенного, разработку огнезащитного состава проводили на основе отработанного переклазохромитового огнеупора, аммофоса и вермикулита.

Для увеличения адгезии покрытия к стальным конструкциям и повышения «технологичности» процесса его нанесения были использованы полимерные добавки – редиспергируемый полимерный порошок и эфиры целлюлозы. Для регулирования рабочего времени, т. е. времени схватывания и твердения, в композицию вводили борную кислоту.

Оптимизацию состава огнезащитного покрытия производили путем изменения содержания указанных компонентов в следующих пределах: связующее – 50–60 мас. %, отвердитель связующего – 40–50 мас. %. Содержание вермикулита варьировалось от 5 до 30 мас. %, содержание борной кислоты – 3–7 мас. %, полимерных добавок – 0,2–4,0 мас. % от связующего. Результаты исследований представлены на рис. 1–4.

В результате исследований установлено, что при температурах 300 и 900°C наблюдается снижение показателей адгезии и прочности при сжатии, что связано со структурными и фазовыми превращениями, происходящими в композиции.

По мнению авторов [17], при температуре примерно 300°C происходит образование магнийаммонийного ортофосфата $\text{MgNH}_4(\text{PO}_4)_3$ и MgO , а при 900°C регистрируется рентгенографически образование ортофосфата $\beta\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, что объясняет полученные результаты.

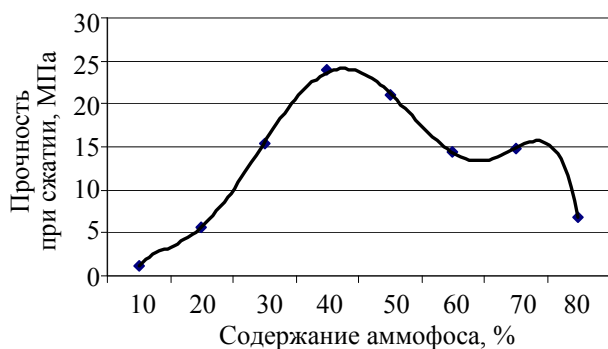


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии огнезащитной композиции от содержания аммофоса

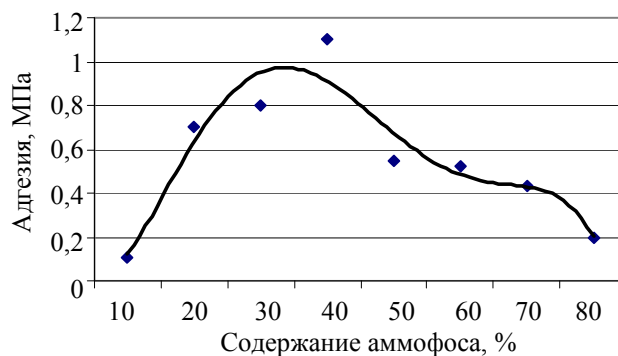


Рис. 2. Влияние количества аммофоса на адгезию огнезащитной композиции

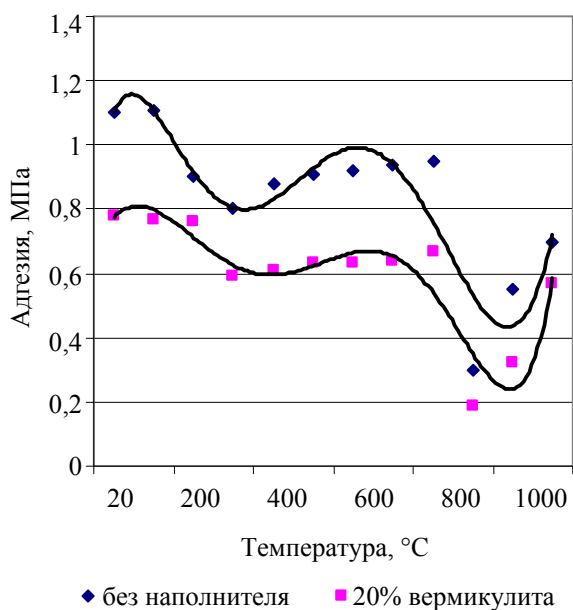


Рис. 3. Зависимость адгезии огнезащитной композиции от температуры

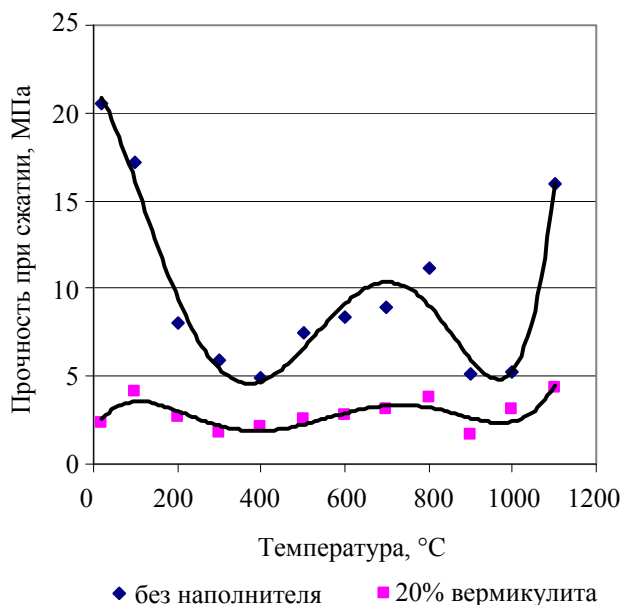


Рис. 4. Влияние температуры на прочность при сжатии огнезащитной композиции

В результате исследовательских работ установлено, что при толщине нанесенного слоя разработанного покрытия до 5 см и расходе 5–15 кг/м² предел огнестойкости стальной конструкции составляет не менее 150 мин, что дает основание рекомендовать покрытие для применения снаружи зданий и сооружений.

Результаты дальнейших исследований огнезащитных покрытий для стальных конструкций на фосфатной связке будут представлены в следующих публикациях.

Заключение. Разработан состав огнезащитного покрытия, включающий: молотый переклазохромитовый огнеупор, аммофос, борную кислоту, редиспергируемый полимерный порошок и эфиры целлюлозы. Изучены его показатели эксплуатационных свойств. Предварительные экономические расчеты стоимости покрытий на фосфатной связке показали, что по сравнению с составами на жидком стекле они дешевле в 5–10 раз, а по сравнению с вспучивающимися органическими огнезащитными составами – в 30 раз. Разработанные материалы являются эффективными и доступными и могут быть использованы в строительном комплексе страны.

Литература

1. Полева, И. И. Огнестойкость изгибаемых железобетонных конструкций из высокопрочного бетона: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / И. И. Полева; БНТУ. – Минск, 2004. – 23 с.

2. Пожарная безопасность строительства: Г. И. Касперов [и др.]. – Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 2007. – 266 с.

3. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Огнезащитные средства для стальных конструкций. Общие требования. Методы определения огнезащитной эффективности: НПБ 12-2000. – Введ. 01.03.2000. – Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 2000. – 9 с.

4. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Огнезащитные составы для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности: НПБ 236-97. – Введ. 01.06.1997. – Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 1997. – 8 с.

5. Страхов, В. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В. Страхов, А. Гаращенко // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 2–5.

6. Филимонов, В. П. Тенденция развития рынка материалов для пассивной огнезащиты / В. П. Филимонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 4. – С. 49–55.

7. Новые огнезащитные покрытия / Н. М. Иванова [и др.] // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 12.

8. Гузий, С. Г. Способность огнезащитных геоцементных покрытий к вспучиванию после искусственного старения / С. Г. Гузий // СтройПРОФИль. – 2010. – № 2. – С. 14–16.

9. Огнезащитная композиция для гибких элементов конструкций: пат. 2084476 Россий-

ская Федерация, МПК C08L027/18 C08K013/02 C09K021/14 / А. Я. Сарган, Ю. П. Богданова, В. Е. Грушко, В. И. Пашинин, И. А. Смирнова. – № 94017174/04; заявл. 20.07.1997; опубл. 10.03.1998.

10. Kalleder, Axel. Non-flammable materials by nanotechnology / Axel Kalleder // Proceedings of Conference "Fire Retardant Coatings III". – Berlin: Vincentz. – P. 77–85.

11. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.

12. Yang, Q. Characteristic and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete / Q. Yang, B. Zhu, X. Wu // Materials and Structures. – 2000. – Vol. 33. – P. 229–234.

13. Thai lam Phuong. The effect of fillers on the properties of inorganic phosphate cement (IPC): master dissertation in partial fulfillment

of the requirements for the Degree of Master of Science in Physical Land Resources / Thai lam Phuong. – Brussel: Universiteit Gent, 2004. – 106 p.

14. Ding, Zhu. High Early Strength Magnesium Phosphate Cement with Fly Ash / Zhu Ding, Li Zongjin // ACI Materials Journal. – 2005. – № 103. – P. 45–46.

15. Property Assessment of Magnesium Phosphate Cement / Fei Qiao [et al.] // Key Engineering Materials. – 2009. – Vol. 400–402. – P. 115–120.

16. Бычек, И. В. Технология получения фосфатного связующего и жаростойких бетонов холодного отверждения из хромсодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / И. В. Бычек. – Минск, 2004. – 21 с.

17. Констант, З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.

Поступила 02.03.2012