

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ПО СТАЛЬНЫМ СТРОИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУКЦИЯМ

М. И. Кузьменков¹, Е. И. Румынская²

¹Д. т. н., профессор, профессор кафедры «Химическая технология вяжущих материалов», УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь, e-mail: kuzmenkov@belstu.by

²Сотрудник, УО «Белорусский национальный технический университет», Минск, Беларусь, e-mail: rumynskaya@inbox.ru

Реферат

Изложены результаты исследования состава и термохимии превращений, протекающих в жаростойком покрытии по стальным строительным конструкциям. Отмечается, что высокие эксплуатационные свойства – адгезия, прочность на сжатие обеспечивают высокое качество разработанному композиционному материалу, намеченного к выпуску в виде сухой строительной смеси.

Применение термодинамических расчетов и современных методов исследования термогравиметрического анализа, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового анализа и других позволили надежно установить характер термохимических превращений в твердеющей в составе композиции. Сделан вывод о перспективности ее производства и применения в строительной практике.

Ключевые слова: адгезия, вермикулит, огнезащитное покрытие, огнестойкость, периклазохромит, прочность на сжатие, фосфатное вяжущее, холодное отверждение.

DEVELOPMENT OF A FIRE-RESISTANT COATING COMPOSITION FOR STEEL BUILDING STRUCTURES

M. I. Kuzmenkov, E. I. Rumynskaya

Abstract

The results of a study of the composition and thermochemistry of transformations occurring in a heat-resistant coating on steel building structures are presented. It is noted that high performance properties - adhesion, compressive strength ensure high quality of the developed composite material planned for release in the form of a dry building mixture.

The use of thermodynamic calculations and modern research methods of thermo-gravimetric analysis, micro-X-ray spectral, X-ray phase analysis and others made it possible to reliably establish the nature of thermochemical transformations in the hardening composition. A conclusion is made about the prospects of its production and use in construction practice.

Keywords: adhesion, vermiculite, fire retardant coating, fire resistance, periclase chromite, compressive strength, phosphate binder, cold curing.

Введение

Значимость защиты зданий от пожаров не требует доказательств. Актуальность этой проблемы обусловлена социальными и экономическими потерями от пожаров в стране. В Республике Беларусь по данным МЧС за 2023 г. произошло 5677 пожаров, в результате которых погибло 526 и травмировано 535 человек, уничтожено 1083 строения, 304 единиц техники, 1429 голов скота [1].

При пожарах наиболее незащищенными элементами в зданиях являются стальные несущие конструкции, так как при достижении ими температуры 500 °С происходит практически мгновенное их разрушение. Одной из основных причин, вызывающих пожары в жилых и промышленных зданиях, является недостаточная огнезащитная эффективность используемых покрытий.

Для снижения уровня потерь, ежегодно наносимых пожарами, применяют пассивную противопожарную защиту за счет конструктивно-технических решений и материалов, защищающих здания и сооружения при температурной нагрузке. Наиболее остро проблема огнезащиты стоит для стальных несущих конструкций при возведении административных и промышленных зданий и сооружений.

Поэтому в настоящее время в зданиях с высокими требованиями по огнестойкости, в особенности в жилом многоэтажном строительстве, несущие стальные конструкции практически не применяются. Причиной этого является отсутствие современных эффективных решений по их огнезащите. Известные способы огнезащиты штукатурками, красками, облицовкой кирпичом и листовыми материалами, как правило, не удовлетворяют современным требованиям из-за высокой трудоёмкости, стоимости, малой долговечности, большой массивности, что делает эти решения неприемлемыми для использования.

На строительном рынке Республики Беларусь в последнее время используются, в основном, импортные и некоторые отечественные огнезащитные материалы на различных связующих: на органических полимерах, на жидком стекле, алюмосиликатных связках, глиноземистом цементе. Многим из них присущи недостатки – большинство из них не обеспечивают требуемую для зданий I степени

огнестойкости огнезащиту стальных несущих конструкций (не выдерживают действия температурных нагрузок, развиваемых до 1060 °С в течение не менее 150 минут), не технологичны, либо очень дорогостоящи [2].

Одной из основных причин сложившегося положения является отсутствие эффективных видов связующих для огнезащитных композиций. Поэтому для решения этой задачи необходимо было осуществить разработку эффективного доступного жаростойкого покрытия отечественного производства.

Анализ основополагающих источников в этой области показал, что наиболее перспективными связующими являются фосфатные, которые свободны от перечисленных недостатков. На основании этого была сформулирована цель настоящего исследования и задачи ее достижения. В литературных и патентных источниках сведения об огнезащитных композициях носят отрывочный характер, отмечая при этом, что покрытия по стальным конструкциям I группы огнестойкости – немногочисленны.

Особое внимание было уделено способам получения покрытий на основе фосфатных связок, которые способны обеспечивать высокую жаростойкость и термостойкость композиционным материалам, получаемых на их основе. Отмечено, что перспективным при решении данной материаловедческой задачи могло стать вовлечение в качестве сырьевых материалов техногенных продуктов – вторичного огнеупора (периклазохромитового), а также крупно тоннажных продуктов, выпускаемых промышленностью (аммофоса и вермикулита). Их использование обеспечивает не только придание высоких физико-технических свойств, но и позволяет решить важную задачу с экологической точки зрения, касающуюся утилизации отработанного в известковых и цементных вращающихся печах огнеупора.

Было выявлено также, что системных исследований в многокомпонентной сырьевой системе, включающей фосфатное вяжущее и наполнители различного функционального назначения, в литературных источниках не обнаружено, что обусловило цель постановки данного комплексного исследования.

Решением поставленных задач является разработка состава защитного жаростойкого покрытия на фосфатной связке холодного отверждения из техногенных продуктов. Это, как следствие, позволит обеспечить огнезащиту I степени огнестойкости стальных строительных конструкций, расширить номенклатуру огнезащитных материалов, используемых в строительной отрасли Республики Беларусь, а также самое главное – снизить ущерб, наносимый пожарами.

Основная часть

Цель исследования – разработка состава и технологии получения и применения жаростойкого покрытия холодного отверждения из техногенных продуктов.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- изучить процесс холодного отверждения фосфатного связующего в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--}\text{MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--}\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$;
- исследовать свойства фосфатного связующего и жаростойкого покрытия на его основе и влияние технологических параметров.

Объектом исследования являлось магнийаммонийфосфатное связующее, полученное из техногенных продуктов – периклазохромитовых огнеупоров и аммофоса, и жаростойкое покрытие на его основе.

Предмет исследования – технология получения и применения защитного жаростойкого покрытия по стальным конструкциям и его свойства.

Характеристика сырьевых материалов и методов и исследования.

В качестве фосфатного вяжущего использовали аммофос марки «12–50», производства ОАО «Гомельский химический завод», массовая доля общих фосфатов в аммофосе составляет не менее 50 масс.%. Вещественный состав аммофоса состоял из 90 масс.% дигидроортофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при содержании 10 масс.% гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Отвердителем фосфатного вяжущего, обеспечивающим холодное отверждение, использовали отработанный молотый периклазохромитовый огнеупор марки «ПХЦ», среднее содержание MgO в котором составило 70 масс.%.

В качестве регулятора схватывания применялась – борная кислота квалификации «Ч» по ГОСТ 18704 [3].

Для снижения массы покрытия использовался вспученный вермикулит марки 100, средней фракции с размером зерен от 0,6 до 5 мм, выпускаемый по ГОСТ 12865 [4]. Обработка полученных результатов производилась с применением методов математической статистики, что позволило установить доверительный интервал значений определяемых характеристик.

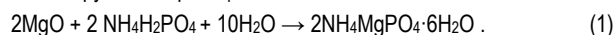
Сырьевые компоненты измельчали в лабораторной планетарной мельнице марки «Reatsch PM 100». На просеивающей машине марки «Reatsch AS 200» производили сепарацию измельченных сырьевых компонентов (по отдельности) до остатка на сите с сеткой № 008 5...8 масс.%.

Для достижения поставленной цели использовались следующие методы исследования: термогравиметрия (дериватограф «ОДО» Q-1500 D), рентенофазовый анализ (дифрактометр «ДРОН-3», для идентификации кристаллических фаз использовалась картотека ICPDC), микрорентгеноспектральный анализ (сканирующий электронный микроскоп «Cam Scan» фирмы «Cambrig»

с микрорентгеноспектральным анализатором «AN 10000 фирмы «Link Analytical» по программе количественного анализа «ZAF4-FLS»), лазерная гранулометрия (анализатор частиц «Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec Plus» и компьютерная программа «Анализетте 22»), а также стандартные методы определения физико-технических свойств, согласно действующих ТНПА.

Разработке состава предшествовал выполненный термодинамический прогноз вероятности формирования новообразований в процессе твердения композиционного материала в нормальных условиях. Исследуемая вяжущая система $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{--}\text{MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--}\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$ являлась сырьевой базой для формирования композита требуемого вещественного состава.

В литературных источниках отсутствовали данные изменения стандартной энергии Гиббса для исследуемых соединений. Поэтому на первом этапе работы для широкого перечня других кристаллогидратов, были проведены дополнительные расчеты с целью определения усредненного аддитивного вклада молекул воды в их термодинамические свойства. Таким образом, недостающие сведения, требуемые для проведения термодинамических расчетов, были восполнены. И на основе уже этих рассчитанных усредненных значений была проведена вторая стадия расчетов значений изменения стандартной энергии Гиббса ΔG° для соединений, участвующих в реакциях взаимодействия и продуктов реакций – струвита $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, шертелита $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и дитмарита $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Результаты проведенных расчетов энергии Гиббса свидетельствует о том, что взаимодействие периклазохромитового огнеупора в нормальных условиях с аммофосом происходит с образованием струвита по реакции:



Образованием струвита содержащего шесть молекул кристаллизационной воды является важным. Выделяющиеся при нагревании струвита пары воды будут блокировать доступ теплового потока к стальной конструкции и кислорода к очагу горения. Полученные термодинамические данные послужили теоретической основой осуществления структурно управляемого синтеза жаростойкого покрытия как регулирования исходного состава, так и обоснования введения добавок, регулирующих фазообразование струвита. Для подтверждения правильности сделанного термодинамического прогноза в дальнейшем было проведено рентгенофазовое и микрорентгеноспектральное исследование вещественного состава продуктов взаимодействия и доказано их присутствие. Таким образом, показана целесообразность и перспективность использования этого теоретического подхода к решению материаловедческой задачи.

На первом этапе работы была проведена предварительная серия опытов по получению магнийаммонийхромфосфатного связующего на основе выбранного сырья, результаты которой позволили выявить наиболее значимые технологические параметры и их диапазоны, что позволило в дальнейшем сократить количество экспериментов. В дальнейшем было исследовано влияние состава (таблица 1, рисунок 1), водо-твердого соотношения (В/Т) и подвижности (Пк) на свойства фосфатного вяжущего при различном соотношении сырьевых компонентов. Составы с варьированием сырьевых компонентов, показавшие наилучшие свойства, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость свойств композиции от содержания фосфатного связующего при разных В/Т и Пк

Содержание масс.%		Адгезия, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Адгезия, МПа	Прочность на сжатие, МПа
аммофоса	периклазохромитового порошка				
		В/Т = 0,37, подвижность Пк4		В/Т = 0,2, подвижность Пк2	
35	65	0,6	4	0,9	20
36	64	0,6	5	0,9	21
37	63	0,6	6	1,0	22
38	62	0,7	7	1,1	22
39	61	0,7	8	1,1	23
40	60	0,8	9	1,2	24
41	59	0,8	10	1,2	24
42	58	0,9	12	1,3	25
43	57	0,8	10	1,2	24
44	56	0,8	9	1,1	23
45	55	0,7	8	1	23

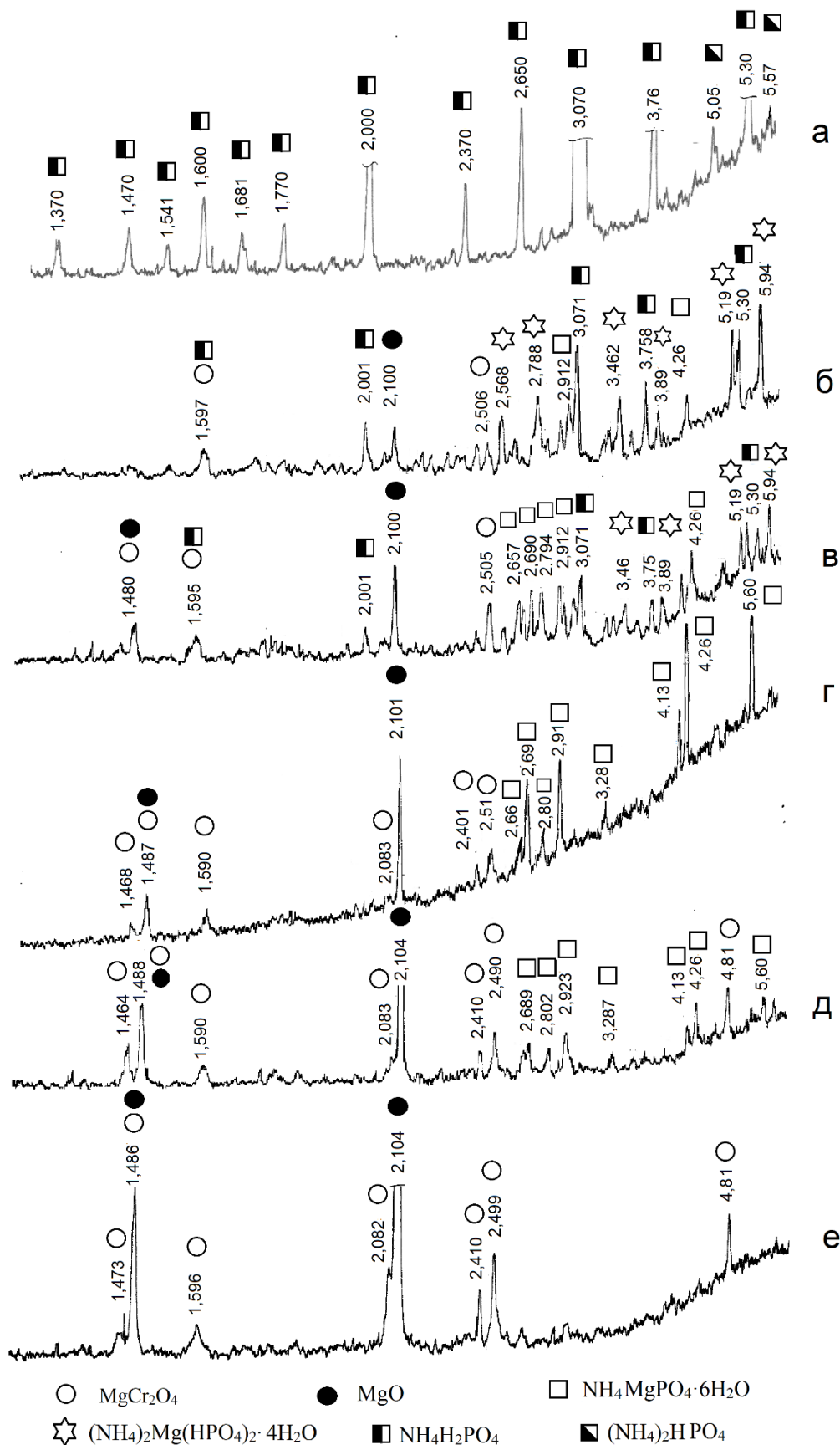


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов
 а – аммофоса; связующего с содержанием аммофоса б – 80 масс.%; в – 60 масс.%; г – 40 масс.%;
 д – 20 масс.%; е – периклазохромитового порошка

Из таблицы 1 видно, что наилучшие свойства, которые определяли в 2х-суточном возрасте, проявляет состав с содержанием 42 масс.% аммофоса. Увеличение прочностных и адгезионных свойств при повышении содержания аммофоса до 42 масс.% происходит вследствие формирования в этой многокомпонентной системе струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, фиксируемого рентгенофазовым анализом, о чем свидетельствует наличие дифракционных рефлексов новообразований ($d = 4,26$ (100 %), $5,60$ (60 %), $2,919$ (55 %), $2,695$ (50 %), $4,13$ (40 %)). В составах, с содержанием аммофоса 60 и 80 масс.%, зафиксировано также наличие шертелита $(NH_4)_2Mg(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Присутствие в составах с содержанием аммофоса 20, 40, 60, 80 масс.% периклаза MgO ($d = 2,100 - 2,104$, 100 %) и незначительного количества реликтового хромита магния $MgCr_2O_4$ ($d = 2,490 - 2,512$, 100 %) связано с его рекристаллизацией поверхностных слоев и запассивированной поверхностью из-за продолжительной их эксплуатации в печных агрегатах при высоких температурах.

Как было выше сказано, наиболее желательной фазой в составе вяжущего является струвит, обладающий наибольшей огнетушащей потенцицией. Поэтому, по результатам рентгенофазового анализа, можно заключить, что этим качествам отвечает состав, содержащий 42 масс.% аммофоса. Кроме того, этот состав показал наилучшие прочностные и адгезионные свойства, рассмотренные ранее. Полученные данные РФА подтверждают результаты проведенного термодинамического прогноза.

Роль кристаллических фаз в формировании структуры, а следовательно и их вклад в прочностные свойства, были установлены с помощью микрорентгеноспектрального анализа (рисунок 2). Была исследована структура и идентифицирован фазовый состав композиции, представленный струвитом, периклазом MgO и хромитом магния $MgCr_2O_4$. Октаэдрические кристаллы, отмеченные цифрой 1, имеют размер 5–20 мкм, количественный элементный анализ которых показал, что они принадлежат запассивированному реликтовому периклазу MgO . Из рисунка 2, видно что габитус фазы струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, отмеченной цифрой 2, имеет игольчатую форму размерами 5–10 мкм. Игольчатые кристаллы струвита по существу выполняют роль микроарматуры, тем самым оказывают положительное влияние на прочностные свойства композита. Кубические кристаллы, отмеченные цифрой 3, размером 5 мкм – принадлежат хромиту магния $MgCr_2O_4$.

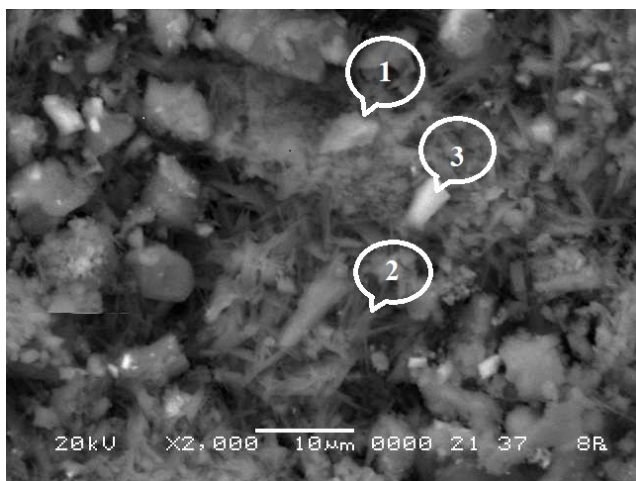


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок композиции (увеличение $\times 2000$)

На следующем этапе было проведено исследование влияния гранулометрического состава сырьевой смеси на свойства конечного продукта (рисунок 3). Важным параметром, влияющим на свойства вяжущей композиции, является удельная поверхность сырьевых компонентов.

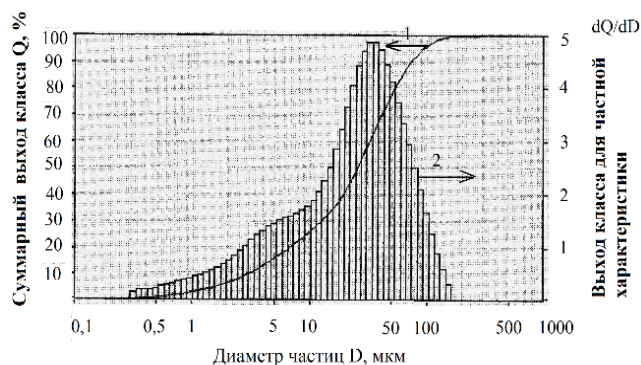


Рисунок 3 – Интегральная кривая распределения частиц (1) и гистограмма дифференциального (2) распределения фракций периклазохромитового огнеупора

Дигидрофосфат аммония, составляющий до 90 масс.% аммофоса, является хорошо растворимым веществом, а гидрофосфат аммония, составляющий до 10 масс.% аммофоса, – малорастворимым. По этим причинам аммофос перед использованием требует помола. Сырьевые компоненты активно реагируют, при этом скорость их взаимодействия будет выше скорости растворения гранул аммофоса.

Оптимальная удельная поверхность указанных сырьевых компонентов находилась в диапазоне 4000 ± 50 cm^2/g . Регулирование величины удельной поверхности производили за счет времени помола.

Увеличение времени помола свыше 18 минут и достижению удельной поверхности при этом свыше 4000 cm^2/g не придало существенное увеличение прочностных свойств. Из гранулограммы, полученной на лазерном гранулометре «Анализетте 22» (рисунок 3), видно, что размер частиц находится в пределах 0,5–100 мкм.

Наилучшие свойства продемонстрировал состав с временем помола периклазохромитового огнеупора 18 минут и следующего гранулометрического состава: с содержанием фракций 0–1 мкм – 3 масс.%, 1–5 мкм – 13 масс.%, 5–10 мкм – 9 масс.%, 10–20 мкм – 10 масс.%, 20–30 мкм – 10 масс.%, 30–40 мкм – 16 масс.%, 40–50 мкм – 16 масс.%, 50–100 мкм – 19 масс.%, 100–210 мкм – 4 масс.%, что обеспечивает его технологичность и высокие свойства.

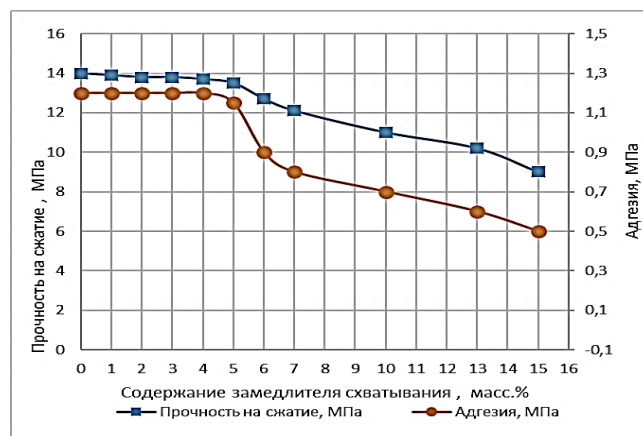


Рисунок 4 – Зависимость прочности на сжатие и адгезии композиции от количества замедлителя от количества замедлителя ($B/T = 0,37$)

Для установления оптимальных сроков твердения приемлемых при практическом использовании было исследовано влияние регуляторов темпов твердения, наиболее эффективной из которых явилась борная кислота.

Борная кислота использовалась для регулирования кинетики твердения. Введение ее в количестве 5 масс.% приводило к изменению pH с 3,9 до 4,1, что согласуется с литературными данными, и изменению скорости протекания реакции гидролиза, обеспечивающей при сохранении значений свойств адгезии и прочности на сжатие (рисунок 4) сроки схватывания композиции с 90 до 190 минут.

Таким образом, на основании комплексного исследования разработан состав связующего для жаростойкой композиции, содержащий масс. %: 40 молотого аммофоса, 55 молотого периклазохромитового огнеупора и 5 борной кислоты – в качестве добавки-замедлителя. При водо-твердом соотношении В/Т = 0,2, подвижностью Пк2 и с адгезией не менее 1 МПа, прочность на сжатие состава – не менее 20 МПа, сроки твердения – 2 суток.

Заключение

1. Анализ литературных и патентных источников, посвященных получению и изучению свойств жаростойких материалов для огнезащиты стальных строительных конструкций, полученных на различных неорганических и органических видах связующих, показал, что при всем многообразии составов и изучении их свойств поиск материалов с постоянно повышающимися требованиями по эффективности по-прежнему остается актуальной материаловедческой задачей. Отмечена перспективность использования фосфатных вяжущих для разработки жаростойких покрытий. Наибольшую целесообразность представляют вяжущие холодного отверждения, которые в этом качестве недостаточно изучены.

2. В дополнение к известным физическим и химическим методам исследования композитных материалов в работе привлечен расчет термодинамической вероятности формирования фазового состава материала. Рассчитанные значения энергии Гиббса позволили установить очередность формирования кристаллических фаз в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – MgO – Cr_2O_3 – MgCr_2O_4 – H_2O в жаростойком составе в процессе его холодного отверждения.

3. Установлены концентрационные пределы сырьевых материалов покрытия, включающие: аммофос – 32 масс.%, отвердитель, в качестве которого использовали периклазохромитовый порошок, – 44 масс.%, регулятор сроков схватывания (борная кислота) – 4 масс.%, наполнитель вспученный вермикулит – 20 масс.%, вода.

4. Разработан способ регулирования процесса схватывания твердеющей системы путем введения борной кислоты, которая в количестве 5 масс.% вызывает изменение pH с 3,9 до 4,1, что приводит к изменению скорости гидролиза фосфатов и таким образом обеспечивает начало схватывания – не ранее 90 минут; конец – не более 190 минут [5].

5. Изучены свойства композиции, которые при В/Т = 0,2 обеспечивают: адгезию – 1,1 МПа, прочность на сжатие – 23,5 МПа, подвижность – Пк2, сроки твердения – 2 суток.

6. Разработан состав жаростойкого покрытия по стальным строительным конструкциям, включающий масс. %: фосфатное вяжущее – 80, наполнитель – вспученный вермикулит – 20; и изучены его свойства (при подвижности Пк2): прочность на сжатие не менее 7,5 МПа в возрасте 2 суток, адгезия – не менее 0,8 МПа в возрасте 2 суток; жизнеспособность не менее 60 минут; морозостойкостью – не менее 75 циклов, показатель усадки – отсутствие трещин в слое проектной толщины, гранулометрический состав механоактивированного периклазохромитового отвердителя с содержанием фракций 0–10 мкм – 25 масс.%, 10–50 мкм – 52 масс.%, 50–210 мкм – 23 масс. %.

Список цитированных источников

1. Министерство по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mchs.gov.by/ministerstvo/statistika/svedeniya-o-chs>. – Дата доступа: 24.12.2023.
2. Румынская, Е. И. Легкие жаростойкие бетоны для огнезащиты стальных строительных конструкций / Е. И. Румынская, М. И. Кузьменков // Проблемы современного бетона и железобетона: сб. науч. тр. / Институт БелНИИС ; редкол.: О. Н. Лешкевич [и др.]. – Минск, 2015. – Вып. 7. – С. 111–132.
3. Кислота борная. Технические условия : ГОСТ 18704-78. – Взамен ГОСТ 18704-73; введ. 01.01.80. – М. : Издательство стандартов, 1978. – 33 с.
4. Вермикулит вспученный : ГОСТ 12865-67. – Введ. 01.07.68. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 7 с.
5. Румынская, Е. И. Исследование термохимических превращений в огнезащитных покрытиях по стальным строительным конструкциям / Е. И. Румынская, М. И. Кузьменков // Труды БГТУ. – Минск : БГТУ, 2013. – № 3 (159). – С. 118–122.

References

1. Ministerstvo po chrezvychajnym situacijam Respubliki Belarus' [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://mchs.gov.by/ministerstvo/statistika/svedeniya-o-chs>. – Data dostupa: 24.12.2023.
2. Rumynskaya, E. I. Legkie zharostojkie betony dlya ognезashchity stal'nyh stroitel'nyh konstrukcij / E. I. Rumynskaya, M. I. Kuz'menkov // Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona: sb. nauch. tr. / Institut BelNIIS ; redkol.: O. N. Leshkevich [i dr.]. – Minsk, 2015. – Vyp. 7. – S. 111–132.
3. Kislota bornaya. Tekhnicheskie usloviya : GOST 18704-78. – Vzamen GOST 18704-73; vved. 01.01.80. – M. : Izdatel'stvo standartov, 1978. – 33 s.
4. Vermikulit vspuchennyj : GOST 12865-67. – Vved. 01.07.68. – M. : Izdatel'stvo standartov, 1987. – 7 s.
5. Rumynskaya, E. I. Issledovanie termohimicheskikh prevrashchenij v ognезashchitnyh pokrytyyah po stal'nyh stroitel'nyh konstrukcijam / E. I. Rumynskaya, M. I. Kuz'menkov // Trudy BGTU. – Minsk : BGTU, 2013. – № 3 (159). – S. 118–122.

Материал поступил 28.01.2024, одобрен 15.02.2024, принят к публикации 27.02.2024