

Румынская Екатерина Ивановна, аспирант, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

Кузьменков Михаил Иванович, доктор технических наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет, Заслуженный деятель науки Республики Беларусь, г. Минск (Беларусь)

Ekaterina Rumynskaya, postgraduate student, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

Mikhail Kuzmenkov, DSc in Engineering Science, professor, Belarusian State Technological University, Honored Scientist of the Republic of Belarus, Minsk (Belarus)

ЛЕГКИЕ ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

LIGHTWEIGHT HEAT-RESISTANT CONCRETE FOR FIRE PROTECTION OF STEEL BUILDING CONSTRUCTIONS

АННОТАЦИЯ

Одними из наименее пожарозащищенных строительных элементов являются стальные несущие конструкции. Для большинства сталей критическая температура принята равной 500°C, а после ее достижения происходят деформации строительных конструкций и практически мгновенное их разрушение. В статье представлена краткая характеристика промышленно используемых средств огнезащиты стальных строительных конструкций. Важно отметить, что, несмотря на многообразие применяемых средств огнезащиты, в строительном комплексе Республике Беларусь существует проблема отсутствия огнезащитных материалов отечественного производства, способных обеспечить для несущих металлоконструкций предел огнестойкости 150 минут. Поэтому целью исследования и явилась разработка, используя сырьевые ресурсы страны, доступных и эффективных огнезащитных материалов 1-й группы огнестойкости. Дано обоснование перспективности использования в качестве огнезащитных материалов легких бетонов на основе фосфатных цементов. Разработку огнезащитных легких бетонов производили на основе магнийаммонийхромфосфатного связующего, обеспечивающего их быстрое твердение. В составе связующего были использованы аммофос и отработанный молотый периклазохромитовый огнеупорный кирпич. На первом этапе работы

на выбранном сырье для установления оптимального соотношения компонентов в фосфатном связующем холодного отверждения был исследован ряд составов. В качестве функции оптимизации составов использовали прочностные и адгезионные свойства. Установлено, что максимальное значение величин адгезии и прочности при сжатии достигается при содержании аммофоса 40 мас.%. Разработана общая схема взаимодействия компонентов в системе $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-MgO-Cr_2O_3-H_2O$. Установлено, что при взаимодействии оксида магния и фосфатного связующего образуются новообразования смешанного состава, важнейшим из которых является струвит $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$. Исследована природа термохимических процессов, протекающих в составах при нагревании. Разработанные материалы позволяют решить проблему огнезащиты стальных конструкций.

ABSTRACT

One of the least fireproof building elements are steel bearing structures. For the majority of steels, temperature equal to 500°C is considered to be critical. At this temperature yield point of metal drops to the size of the running voltages invoked by the external loading and own mass of the structure. After reaching of this temperature, deformation of engineering structures and their almost instant destruction is observed. A brief description of fire protection the industrially used for structural steel construction has been presented. It is necessary to note, that at the same time there are no domestically produced materials of the 1st group of fireproofing, that can provide under the fire exposure up to 1100°C a thermal protection of bearing metal structures for 150 minutes [2]. Based on the above-mentioned, development of effective fireproof coverings for steel structures of the 1-st fire resistance group with application of raw material resources of the country was applicable goal of the research. Justification of prospects of use of phosphatic cements based lightweight concrete as fireproof materials is given. The development of flame retardant was carried out on the basis of magnesium ammonium phosphatic binder providing fast curing of composition. Spent periclase-chromite firebrick and ammophos were used as raw material to create a binder. At the first stage of work on the chosen raw material for the establishment of the optimum parity of the components of a phosphatic cement cold curing a number of structures have been investigated. As a function of structures optimization strength and adhesion properties were used. The maximum values of adhesion and compression strength is in the range of percentage composition of ammophos 40-50 wt.%. The general scheme of interaction in $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-MgO-Cr_2O_3-H_2O$ have been investigated. It is established that under the interaction of magnesium oxide and ammonium phosphatic binder mixed magnesium phosphatic newformings are disengaged, struvite $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ is the most important of them. The

thermochemical nature of processes is investigated. Developed effective material will solve the problem of fire protection of steel structures.

Ключевые слова: легкие бетоны, огнезащита, стальные строительные конструкции, термохимические превращения, фосфатные цементы

Keywords: light concrete, fire protection, steel construction structures, thermochemical transformations, phosphatic cements

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 2014 г. произошло 5222 пожаров строений. Одними из наименее пожарозащищенных строительных элементов являются стальные несущие конструкции. Для большинства сталей критическая температура принята равной 500°C, а после ее достижения происходят деформации строительных конструкций и практически мгновенное их разрушение [2]. Для надежной огнезащиты стальных конструкций требуются материалы 1-й группы огнестойкости, способные обеспечивать при огневом воздействии до 1100°C их теплоизоляцию в течение 150 минут [3, 4].

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

Кроме этого, для придания огнезащитным составам огнестойкости в них вводят следующие наполнители и модифицирующие добавки [5–7], препятствующие действию теплового потока на защищаемую конструкцию и сохраняющие свои свойства при огневом воздействии:

- 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 разлагаю-

щиеся 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, изготавливаемых на основе органических и неорганических вяжущих, наполнителей и модифицирующих добавок. Применяемые огнезащитные материалы различаются по степени огнестойкости, стоимости, эксплуатационным свойствам, а также характеризуются следующими достоинствами и недостатками:

- 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 60 минут, а продукты горения таких покрытий токсичны и могут привести к массовому удушью людей в случае пожара.
- огнезащитные составы на основе жидкого стекла 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, они имеют короткие сроки хранения, являются менее технологичными, хрупкими, характеризуются низкой адгезией, недостаточной климатической стабильностью и долговечностью. Со временем такие составы в затвердевшем состоянии из-за карбонизации покрываются белесым налетом и трещинами, что ухудшает декоративные и эксплуатационные свойства обработанных поверхностей.
- огнезащитные средства на основе фосфатных связующих и цементов [10, 11], сохраняют свои свойства при воздействии температурных нагрузок до 1600°C, обладают пределами огнестойкости не менее 150 минут, являются водостойкими, что позволяет их использовать как для внутренних, так и для наружных работ. Следует отметить, что в настоящее время фосфатные материалы на территории СНГ недостаточно распространены. Однако они нашли широкое промышленное применение за рубежом, особенно в таких странах, как

США, Китай, Япония, что подтверждается многочисленными патентами и публикациями [7–13].

На основе проведенного анализа огнезащитных средств, представленных на строительном рынке страны, можно заключить, что в строительном комплексе Республики Беларусь существует проблема отсутствия огнезащитных материалов отечественного производства, способных обеспечить для несущих металлоконструкций предел огнестойкости 150 минут.

Поэтому целью исследования и явилась разработка, используя сырьевые ресурсы страны, доступных и эффективных огнезащитных материалов 1-й группы огнестойкости.

ВЫБОР ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ИХ СВОЙСТВА

Перед началом исследований, авторами было установлено, что разрабатываемые огнезащитные материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать термостойкостью, т.е. устойчивостью к мгновенному тепловому удару;
- быть огнестойкими, т.е. способными сохранять свои свойства при температурном воздействии до 1100°С в течение не менее 150 минут;
- быть способными при огневом воздействии изолировать тепловой поток, при этом сохраняя целостность;
- не выделять при огневом воздействии токсичных веществ;
- иметь хорошую адгезию к поверхности стальных конструкций;
- быть технологичными, т.е. удобными в нанесении и способными обеспечивать быстрый темп отверждения огнезащитного покрытия после его нанесения;
- быть атмосферостойкими и долговечными.

Кроме этого, разрабатываемый огнезащитный материал должен обладать ингибирующими коррозию стали свойствами.

Рассмотрев вышеизложенные наиболее распространенные варианты огнезащиты, можно сделать вывод, что фосфатные материалы в наибольшей степени удовлетворяют вышеуказанным требованиям. Они жаростойкие и поэтому изолируют тепловой поток, а также препятствуют распространению пламени, не искрят, не выделяют угарный газ при нагревании и термическом разложении, характеризуются отсутствием дымообразующей способности, отсутствием токсичных продуктов горения, что особенно важно при использовании их на пу-

тях эвакуации. В дополнение к этому можно отметить, что фосфатные материалы ингибируют коррозию стали.

Наиболее перспективными из многочисленных видов фосфатных материалов для решения поставленной задачи авторами рассматривались, в первую очередь, те связующие:

- использование которых должно быть экономически целесообразно;
- которые отверждаются при комнатной температуре;
- при разложении которых будет выделяться химически связанная вода, а также другие газообразные продукты, которые в совокупности препятствуют доступу кислорода в зону горения и тем самым выполняют своего рода огнетушащую роль.

Для использования в огнезащитных составах наиболее подходящими с этих точек зрения 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, будет выделяться химически связанная вода, в результате чего будет образовываться димер (пирофосфат). Процесс дегидратации является эндотермическим, что снизит теплоту горения при пожаре. Выделяющиеся пары воды будут блокировать 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.

Сведения о холодноотверждаемых фосфатных системах вообще немногочисленны, они еще недостаточно изучены. В таких системах в качестве катион-вносящего сырьевого компонента можно использовать:

- металлы (такие как натрий, кальций, магний, алюминий; их катионы при взаимодействии с фосфатами проявляют в какой-то мере сходные свойства);
- аммонийную соль.

Фосфаты аммония в данном случае использовать предпочтительнее, так как катион аммония NH_4^+ при воздействии высоких температур сам способен разлагаться с выделением газообразных продуктов (аммиака,

паров воды), которые не поддерживают горение, и, таким образом, блокируют очаги пожара. При дальнейшем температурном воздействии разложение аммиака на азот и водород идет с затратами энергии, что также снижает температуру пожара и гарантирует отсутствие токсичных продуктов горения.

Резюмируя все вышеизложенное, а также принимая в расчет экономический фактор, авторами было решено, что наиболее подходящим сырьевым фосфат-содержащим компонентом в связующем может быть аммофос. Состав аммофоса представлен в основном дигидрофосфатом аммония (80-90 масс.%), при небольшом содержании гидрофосфата аммония (10-20 масс. %). Однако применение аммофоса в чистом виде не получило широкого распространения для огнезащиты по причине того, что фосфаты аммония не устойчивы к климатическим воздействиям, не влагостойки, а их отверждение происходит при термообработке.

Поэтому для придания разрабатываемому огнезащитному составу способности отверждаться при комнатной температуре и в холодных условиях требовалось произвести введение в базовый состав на основе аммофоса магнийсодержащего соединения. Введение данного компонента обусловлено многими факторами. Из всех известных холодно-отверждаемых фосфатных систем именно магнийаммонийфосфатные являются одними из самых жаростойких. При этом они – одни из немногих, которые можно получить, хранить и эксплуатировать в порошкообразном виде. Кроме того, такие вяжущие системы характеризуются малым коэффициентом термического расширения, короткими сроками твердения, трещиностойкостью при высыхании, морозостойкостью, водостойкостью, высокой прочностью, высокой стойкостью к истиранию, коррозионной стойкостью отвердевших покрытий.

Однако согласно литературным источникам [7–13] сроки схватывания магнийаммонийфосфатных связующих слишком малы и составляют всего лишь 1–2 минуты даже с использованием замедлителя 5–10% по массе.

Учитывая данное обстоятельство, окончательная рецептура базового состава связующего была модифицирована. Разработку огнезащитного состава было решено производить на основе магнийаммонийхромфосфатного связующего, так как оно обладает большими сроками схватывания и, кроме того, лучшими антикоррозионными свойствами для стальных конструкций. При получении таких связующих в качестве нейтрализующего агента для фосфатов может быть использован вторичный огнеупор (переклазохромитовый, хромитопереклазовый и др.) [16].

Подводя итоги анализа возможности использования вышеперечисленных сырьевых компонентов для создания огнезащитного материала, можно заключить, что, с нашей точки зрения, наиболее оптимальным может быть магний-аммонийхромфосфатное связующее. Его можно получать с использованием доступного промышленно выпускаемого сырья – аммофоса марки 12-52 [14]. При этом в качестве отвердителя такого связующего нами предложено использовать тонкодисперсный порошок, получаемый из вторичного (т.е. отработанного) периклазохромитового огнеупорного кирпича марки ПХЦ [15] из вращающихся цементных печей. Оксидный состав вторичных периклазохромитовых огнеупоров представлен следующим соотношением: более 65% MgO, 8-18 % Cr₂O₃.

Для обеспечения хороших теплоизоляционных свойств разрабатываемого огнезащитного материала, а также его облегчения с целью снижения весовой нагрузки на стальные несущие конструкции, в качестве наполнителя в составе легких огнезащитных бетонов был использован вспученный вермикулит [16] при крупности зерен 2-8 мм и насыпной плотности 65 кг/м³. Вермикулит является негорючим минеральным наполнителем, средний химический состав вермикулита соответствует: (Mg,Fe)₃ · [(Al, Si)₄O₁₀] · (OH)₂ · 4H₂O. К тому же в своем составе он содержит цеолитную воду, которая при температурном воздействии удаляется и, таким образом, тоже вносит свой вклад в снижение температуры горения и обеспечение термоизоляции.

Сведения о реакции взаимодействия вышеуказанных сырьевых компонентов и химии твердения магнийаммонийхромфосфатных связующих, приведенные в литературных источниках, отсутствуют. Можно отметить, что для таких систем характерно сложное взаимоотношение между составом, фазовым состоянием исходных компонентов и прочностью образующихся структур. Поэтому, безусловно, невозможно заранее точно спрогнозировать условия получения вяжущего из данного техногенного сырья, а также механизм взаимодействия двойного оксида MgO·Cr₂O₃ с аммофосом.

Резюмируя все вышеизложенное, можно заключить, что принятая к исследованию система NH₄H₂PO₄–(NH₄)₂HPO₄–MgO–Cr₂O₃–H₂O является сложной, она не изучена, сведений о характере кристаллизационных процессов, лежащих в основе твердения этой композиции, в литературе не обнаружено. Проведение исследований процесса фазообразования в вышеуказанной системе в неравновесных условиях представляет научный интерес. Поэтому одной из важных целей работы было также установление термохимических превращений огнезащитного покрытия,

что позволит управлять процессом получения такого связующего и внесет определенный вклад в химию и технологию фосфатных цементов и материалов на их основе.

РАЗРАБОТКА СВЯЗУЮЩЕГО И ЕГО СВОЙСТВА

На первом этапе работы на выбранном сырье для установления оптимального соотношения аммофоса и периклазохромитового огнеупора в связующем был исследован ряд составов. В качестве функции оптимизации составов использовали прочностные и адгезионные свойства. Из графика, представленного на рисунке 1, видно, что максимальное значение величин адгезии и прочности при сжатии [17] достигается при содержании аммофоса 40 мас.%. Водотвердое соотношение компонентов в составах при этом составило 0,2.

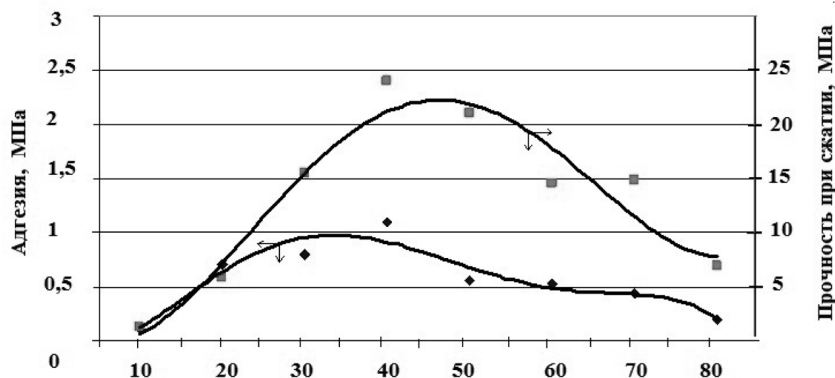


Рисунок 1. Зависимость адгезии и прочности при сжатии огнезащитной композиции от содержания фосфатного связующего

Существенная разница значений показателей адгезии и прочности при сжатии, получаемых при меняющемся процентном соотношении сырьевых компонентов, объясняется не только реологией, но и разным фазовым составом продуктов взаимодействия, образующихся в данной композиции. С помощью рентгенофазового анализа (далее РФА) были исследованы продукты взаимодействия сырьевых компонентов. На основании анализа результатов РФА был сделан вывод, что основой исследуемых составов является реакция образования струвита. Так, на рентгенограмме оптимального состава, проявившего наилучшие свойства (с содержанием фосфатного связующего 40 мас.%), представленной на рисунке 2, фиксируются дифракционные отражения

следующих новообразований – гидрофосфаты магния и аммония (орторомбической сингонии): струвит $(\text{NH}_4)_2\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d=5,905$; $5,601$; $4,14$; $2,92$; $2,69$ Å), диттмарит $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($d=4,2$; $2,8$; $2,5$ Å), ортофосфат магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. В системе кристаллические фазы также представлены соединениями, характерными для периклаза MgO ($d=2,43$; $2,11$; $1,49$ Å), магнезиохромита $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($d=4,83$; $2,94$; $2,51$; $1,47$ Å). Из рентгенограммы видно, что большинство дифракционных пиков наибольшей интенсивности приходится на струвит. Так как диттмарит является промежуточным продуктом реакции образования струвита, то его присутствие обусловлено неполной глубиной протекания реакции. Присутствие периклаза и двойного оксида $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (или MgCr_2O_4) обусловлено избыточным количеством молотого периклазохромитового огнеупора относительно фосфатного связующего.

Термодинамический расчёт реакции образования струвита показал, что в ходе её протекания выделяется порядка 40 ккал/моль. В пользу данного факта свидетельствует разогрев форм, в которых отверждались составы.

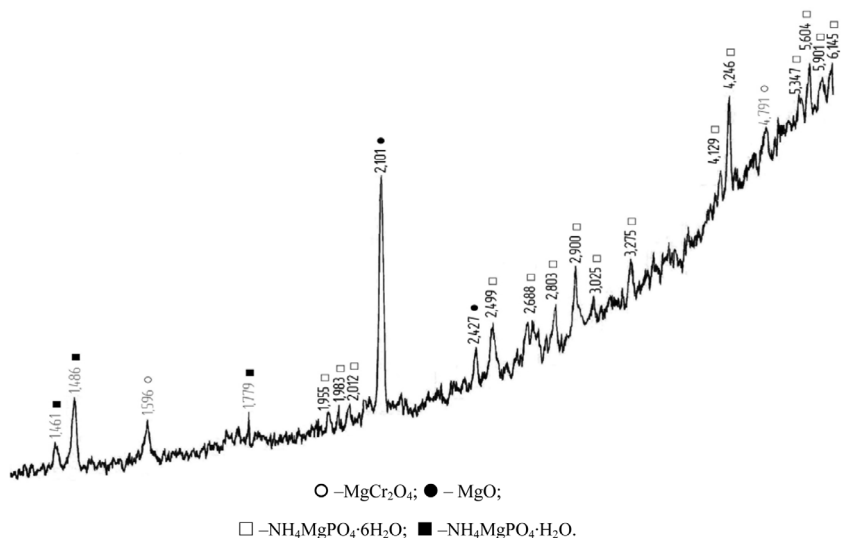


Рисунок 2. Рентгенограмма состава огнезащитной композиции

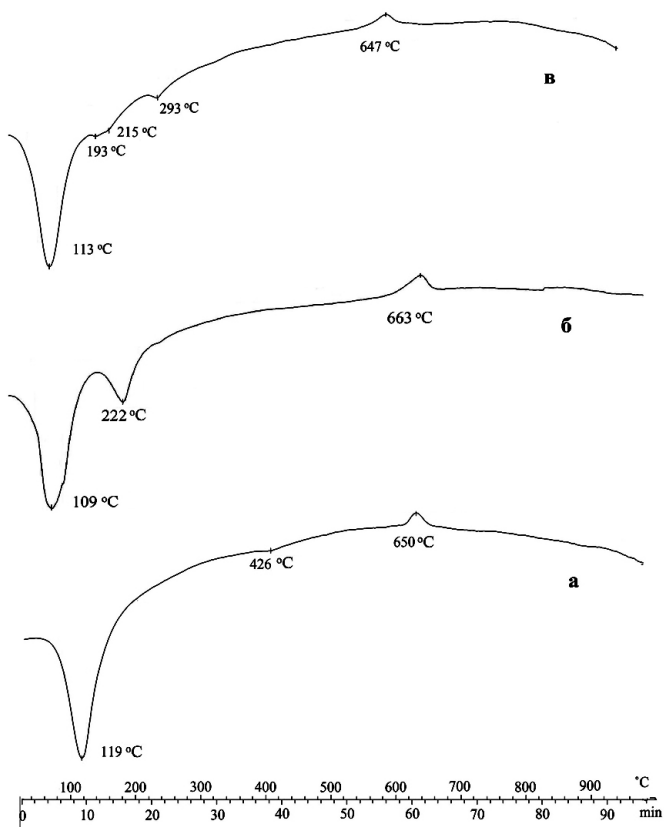


Рисунок 3. Кривые ДТА составов с содержанием аммофоса: а – 20 масс.%, б – 40 масс.%; в – 60 масс.% (ВТ = 0,2)

С помощью дериватографического анализа (далее – ДТА) также были исследованы термические эффекты, происходящие при нагревании в составах. Кривые ДТА составов с содержанием аммофоса 20, 40 и 60 масс.% при ВТ = 0,2 представлены на рисунке 3. Можно отметить в диапазоне температур до 600°C, что с увеличением содержания аммофоса с 20 масс.% до 60 масс.% в составах наблюдается увеличение числа эндотермических эффектов, обусловленных дегидратациями. При этом величины сумм количества теплоты, затрачиваемой на дегидратацию в каждом из составов, а также потери массы аналогичны. Можно отметить, что температуры проявления первого максимума эндоэффектов близки по значению (119; 109 и 113°C).

В температурном диапазоне 180–300 °С у состава с содержанием аммофоса 20 масс. % (рис. 3 а) второй экзоэффект отсутствует. У оптимального состава (рис. 3 б) второй эндоэффект проявился при максимуме 222 °С. У состава с содержанием аммофоса 60 масс. % (рис. 3 в) в данном диапазоне температур фиксируются 2 эндоэффекта с максимумами при температурах 193 и 293 °С.

Выше 600 °С наблюдается экзотермический эффект, максимальное значение которого в зависимости от содержания компонентов составов отличается незначительно и находится в пределах 647–663 °С .

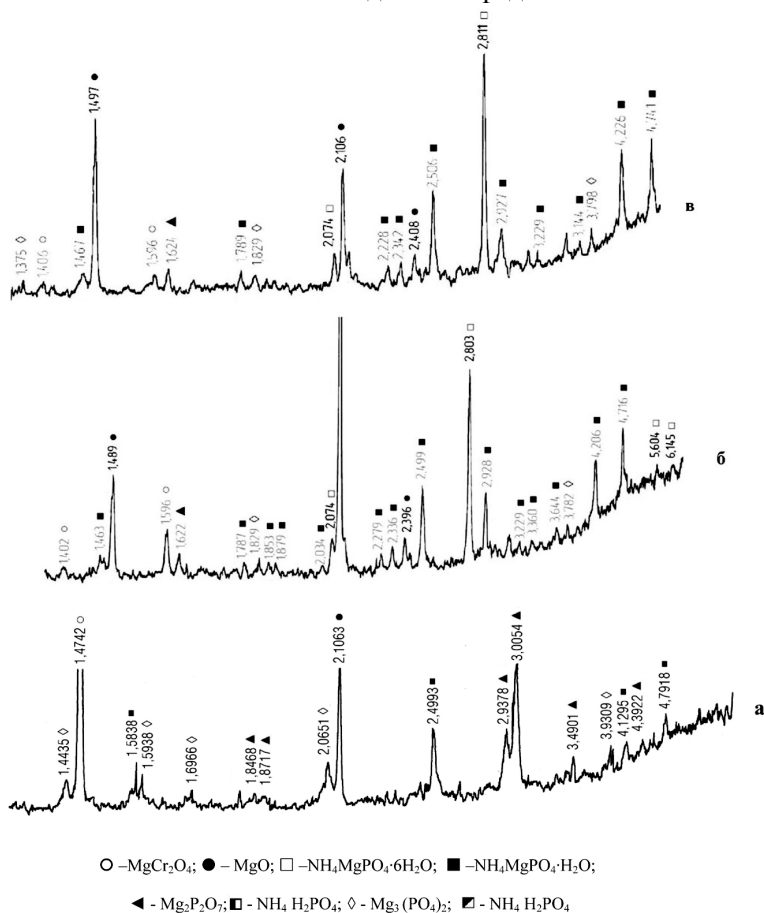


Рисунок 4. Рентгенограммы составов после температурного воздействия: а – 690 °С ; б – 280 °С ; в – 170 °С.

Для установления природы этих термических эффектов были сняты рентгенограммы исследуемых составов после температурного воздействия на них 170, 260 и 690 °С, которые представлены на рисунке 4. Из анализа кривых ДТА и РФА следует, что:

– в оптимальном составе в диапазоне температур от 50 до 400°С наблюдаются два эндоэффекта с минимумами при 109 и 222°С. Первый эндоэффект связан с дегидратацией и деаммонизацией струвита, о чем свидетельствуют данные рентгенограммы образца (рис. 4 а), термически обработанного при 170°С. Второй эндоэффект в диапазоне 190–260°С связан с дегидратацией диттмарита и его деаммонизацией, а также продолжение дегидратации струвита. Это видно из анализа рентгенограммы состава после его термообработки при 280°С (рис.4 б), где зафиксировано увеличение интенсивности дифракционных максимумов диттмарита.

Третий тепловой эффект – экзотермический, его экстремум наблюдается при температуре 663°С. При данной температуре происходит окончательная дегидратация и деаммонизация диттмарита, а также поликонденсация с образованием дифосфата магния. Это подтверждается рентгенографическими данными композиции после ее термообработки при 680°С (рис. 4 в), что согласуется с литературными данными о полном переходе связующего в ортофосфат магния при температуре 900°С [18].

Кроме установления термохимических превращений, была также проведена работа по исследованию сроков схватывания магниийаммонийфосфатного связующего оптимального состава. Сроки схватывания являются крайне важной технологической и эксплуатационной характеристикой. Для определения величины данного показателя была проведена серия испытаний по определению влияния на сроки схватывания композиции содержания аммофоса (рис. 5). Как видно из данных графической зависимости, оптимальный состав характеризуется короткими сроками схватывания: начало схватывания – 8 минут, конец схватывания – 12 минут. Однако к огнезащитным составам, применяемым в промышленных объемах, предъявляются следующие взаимосвязанные технологические и эксплуатационные требования: открытое время – 50-60 минут, начало схватывания – более 60 минут. Данные эксплуатационные характеристики требуются для обеспечения возможности проведения технологических операций: затворения смеси, ее гомогенизирования, а также нанесения смеси на защищаемую конструкцию механизированным способом и последующей очистки оборудования.

Под открытым временем подразумевается отрезок времени от нанесения композиции (перехода с последнего наносящего инструмента) до момента, когда состав не может быть снят с конструкции без его повреждения.

С целью увеличения сроков схватывания композиции следующим этапом работы был подбор оптимального количества замедлителя. Для регулирования магнийаммонийфосфатных связующих используются добавки – замедлители схватывания в количестве 2 – 5 мас.%. Введение большего количества замедлителя является технически и экономически не целесообразным.

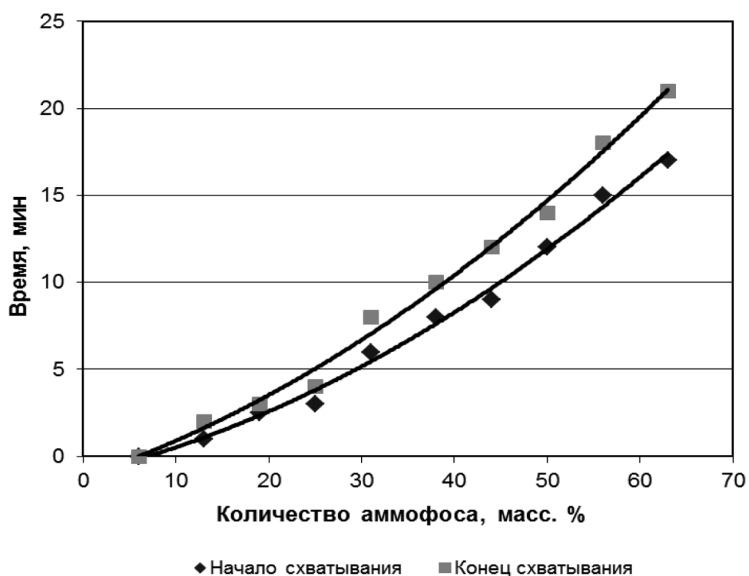


Рисунок 5. Влияние содержания аммофоса на сроки схватывания

При выборе замедлителя схватывания огнезащитного состава рассматривались в первую очередь неорганические добавки по причине их негорючести и, вследствие этого, большей пожаробезопасности. В работе использовались различные замедлители, однако наилучшие свойства проявили борная кислота и 10-водная бора. Количество вводимого замедлителя варьировалось от 1 до 15 масс.%. Графические зависимости сроков схватывания и прочности при сжатии от количества используемых заполнителей представлены на рисунках 6–8. Исследование влияния количества вводимого в композицию замедлителя проводили при $VT=0,2$ и $VT=0,37$.

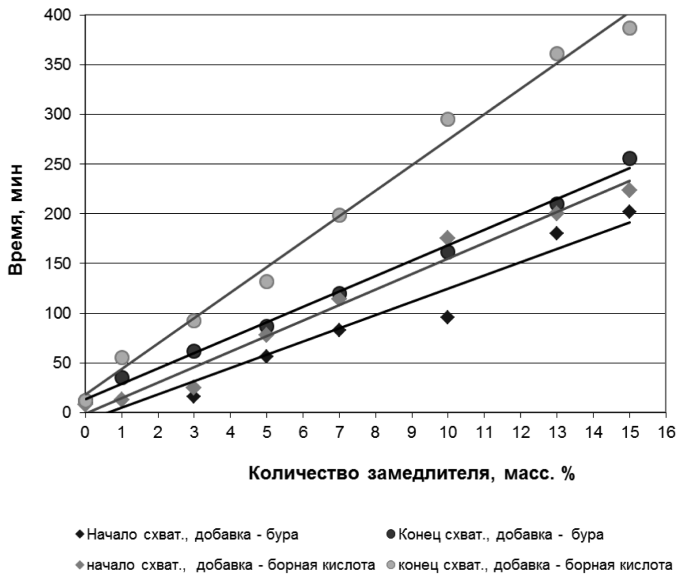


Рисунок 6. Влияние количества замедлителя на сроки схватывания

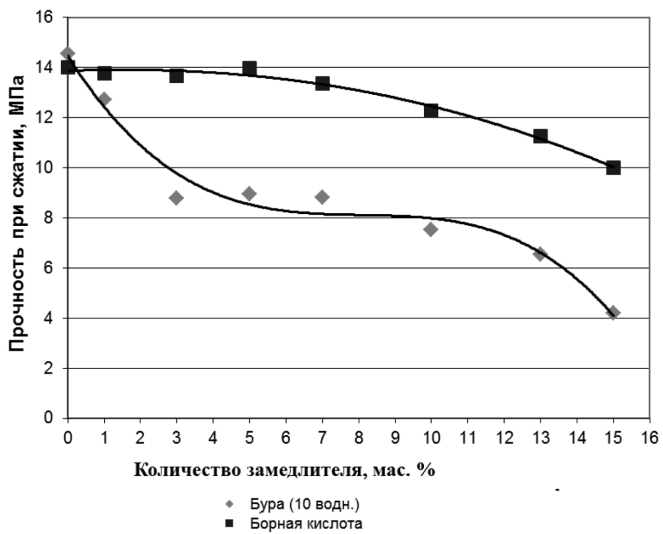


Рисунок 7. Зависимость прочности при сжатии композиции от количества замедлителя ($ВТ = 0,37$)

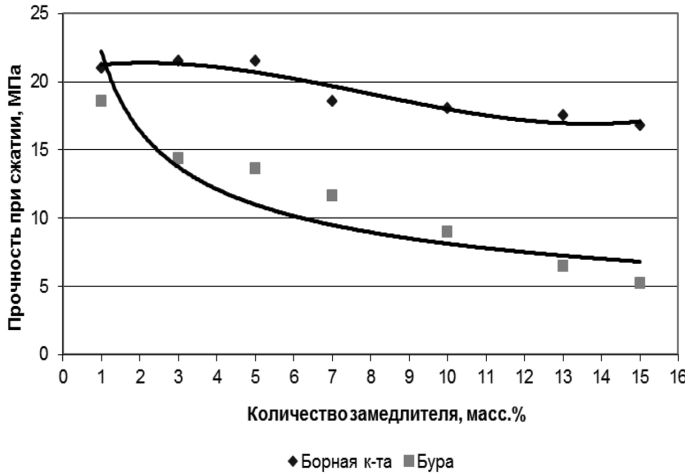


Рисунок 8. Влияние количества замедлителя на прочность при сжатии композиции (ВТ = 0,2)

Как видно из зависимостей, представленных на рисунках 7 и 8, введение в композицию в качестве добавки-замедлителя борной кислоты обеспечивало значительное увеличение сроков схватывания, и при этом данная добавка оказывала меньшее влияние на вяжущую способность связующего, оцениваемую по величине показателя прочности при сжатии. Как видно из зависимости, введение борной кислоты в количестве до 5 мас. % не приводит к падению показателя прочности при сжатии композиции. Введение добавки в композицию свыше содержания 5 мас.% приводит к падению прочности.

При введении буры наблюдалось значительное снижение прочности при сжатии композиции. При увеличении свыше 5 масс.% содержания буры в композиции наблюдалось появление и дальнейшее увеличение неравномерной усадки полученных образцов (прогиб верхней грани куба посередине), появление и увеличение высолов, утрата гомогенности состава (расслоение в верхней части куба, растрескивание и отслаивание верхушки). Кроме того, при использовании буры происходило неравномерное повышенное порообразование образцов, т.е. наблюдалось отсутствие стабильности проявления свойств композиции.

Можно отметить, что требуемые результаты были получены при использовании борной кислоты, при этом оптимальное количество данного замедлителя в композиции составляет 5 масс.%.

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ЛЕГКИЕ БЕТОНЫ И ИХ СВОЙСТВА

Далее разработка легких бетонов осуществлялась на основе выбранного состава связующего с содержанием аммофоса 40 масс.%, показавшего наилучшие свойства. Функцией оптимизации состава легкого огнезащитного бетона служила совокупность требований по прочности при сжатии, адгезии, консистенции составов с разным массовым содержанием наполнителя. При этом учитывали требования по снижению плотности получаемых легких бетонов с целью снижения весовой нагрузки на стальные несущие конструкции, а также удешевления стоимости разрабатываемых составов. Свойства составов легких бетонов оценивались с учетом изначально заданных требований: прочность при сжатии – не менее 2,5 МПа, адгезия к стальной подложке – не менее 0,8 МПа, наличия эксплуатационных свойств (сохранение целостности составом, удобства нанесения и др.).

Как видно из данных таблицы 1, наиболее оптимальным, с учетом всех требований, является состав с содержанием вермикулита 20 масс.%. Данный состав характеризуется прочностью при сжатии 2,6 МПа и адгезией к стальной подложке 0,8 МПа. При увеличении наполнителя более 20 масс. % нарушалась гомогенизация составов и технологичность приготовления бетона. Это является неприемлемым, так как основными способами использования разрабатываемого огнезащитного состава являются механизированное нанесение его распылением на стальные несущие конструкции или его торкретирование.

Таблица 1

Предел прочности на сжатие и адгезия (к стальной подложке) испытываемых образцов

Содержание наполнителя в образцах, мас.%	Предел прочности на сжатие, МПа	Адгезия, МПа
0	22,1	1,1
5	10,5	1,0
10	7,0	1,0
15	4,3	0,9
20	2,6	0,8
25	1,5	0,7
30	1,4	0,7

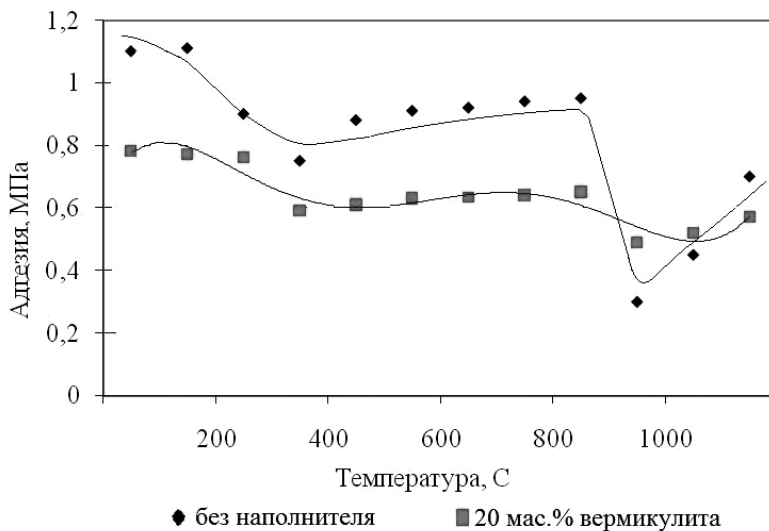


Рисунок 8. Зависимость адгезии огнезащитной композиции и покрытия на ее основе от температуры

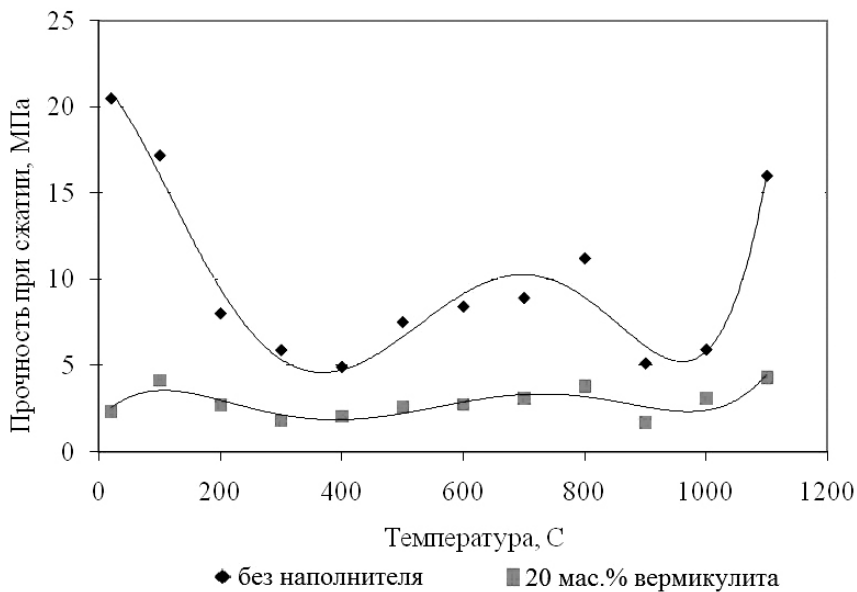


Рисунок 9. Зависимость прочности при сжатии огнезащитной композиции и покрытия на ее основе от температуры

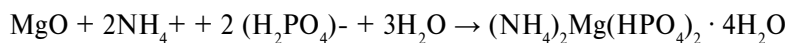
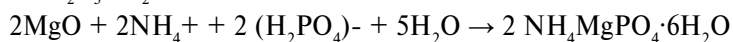
На следующем этапе работы основной целью явилось исследование влияния температуры на адгезию и прочность при сжатии композиции и бетона. Полученные результаты дают возможность прогнозировать поведение таких покрытий из легких бетонов при пожаре, управлять их свойствами.

Влияние количества наполнителя на устойчивость покрытия к температурному воздействию оценивали методом измерения показателей адгезии и прочности после нагревания образцов в диапазоне температур 100–1100°C.

Из графических зависимостей, представленных на рисунках 8 и 9, видно, что наблюдается падение адгезии и прочности при температурах 300 °С и 900°C. Падение значений адгезии и прочности при 300 и 900°C связано со структурными превращениями в огнезащитном покрытии, а именно дегидратацией и деаммонизацией струвита при 300°C и кристаллизацией орто- и пирофосфатов магния в температурном диапазоне 600-900 °С.

Из графических зависимостей, представленных на рисунках 8 и 9, также видно, что введение вермикулита снижает падение прочностных и адгезионных свойств покрытия в указанных температурных интервалах. Кривые графических зависимостей изменения свойств покрытия являются более пологими. Это обеспечивает стабильность проявления требуемых свойств покрытия в диапазоне температур 100–1100°C и тем самым гарантирует надежность его работы при пожаре.

В результате проведенной научно-исследовательской работы изучена схема термохимических превращений в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, которая может быть описана следующими реакциями:



Также разработан способ предотвращения спада прочности магнийаммонийфосфатной цементной матрицы разработанного состава, наблюдаемой при воздействии температурных нагрузок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан состав огнезащитного покрытия из легких бетонов, включающий: молотый вторичный переклазохромитовый огнеупор, аммофос, замедлитель схватывания. Изучены показатели его физико-технических и эксплуатационных свойств. Предварительные экономические расчеты стоимости покрытий на фосфатной связке показывают,

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. Их использование позволит решить проблему огнезащиты стальных конструкций и, безусловно, они могут быть использованы в строительном комплексе страны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пожарная безопасность строительства : Г. И. Касперов [и др.] курс лекций. – Минск : КИИ МЧС Республики Беларусь, 2007. – 266 с.
2. 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.
3. Страхов, В. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В. Страхов, А. Гарашенко // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 2-5.
4. Филимонов, В. П. Тенденция развития рынка материалов для пассивной огнезащиты / В. П. Филимонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 4. – С. 49-55.
5. Иванова, Н. М. Новые огнезащитные покрытия / Н. М. Иванова [и др.] // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 12.
6. Пат. 2084476 Российская Федерация. МПК С08L027/18 С08K013/02 С09K021/14 Огнезащитная композиция для гибких элементов конструкций. А. Я. Сартан; Ю. П. Богданова; В. Е. Грушко; В. И. Пашинин; И. А. Смирнова. Заявл. 20.07.1997. Оpubл. 10.03.1998.
7. Kalleder A. Non-flammable materials by nanotechnology. Proceedings of Conference “Fire Retardant Coatings III”, Axel Kalleder Berlin: Vincentz. P. 77 – 85.
8. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас – СПб. : РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
9. Yang Q., Zhu B. and Wu X. Characteristic and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete. Materials and Structures. 2000. Vol. 33. P. 229-234.
10. Phuong T. The effect of fillers on the properties of inorganic phosphate cement (IPC): aster dissertation in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Physical Land Resources, Thai lam Phuong, 2004. 106 p.

11. Ding, Zhu, Li, Zongjin. High-Early-Strength Magnesium Phosphate Cement with Fly Ash. *ACI Materials Journal*. 2005. P. 45 – 46.
12. Fei Qiao, Wei Lin, C.K. Chau and Zongjin Li. Property Assessment of Magnesium Phosphate Cement. *Key Engineering Materials*. 2009. Vol. 400 – 402. P. 115 – 120.
13. Бычек, И. В. Технология получения фосфатного связующего и жаростойких бетонов холодного отверждения из хромсодержащих отходов: автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук : 05.17.11 / И. В. Бычек. – Минск, 2004. – 21 с. : ил. – Библиогр.: с. 17 – 18.
14. Аммофос. Технические условия: ГОСТ 18918-85. Введ. РБ 17.12.92. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1992. – 32 с.
15. Изделия огнеупорные и высокоогнеупорные для футеровки вращающихся печей. Технические условия: ГОСТ 21436-2004. – Введ. 01.01.06. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. – 15 с.
16. Вермикулит вспученный : ГОСТ 12865-67. – Введ. 01.07.68. – М.: Гос. комитет Сов. Мин. СССР по делам строительства, 1968. – 5 с.
17. Смеси растворные и растворы строительные. Технические условия : СТБ 1307–2012. – Введ. 01.01.13. – Минск : Гос. комитет по стандартизации РБ, 2012. – 26 с.
18. Констант, З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З.А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига : Зинатне, 1987. – 371 с.

REFERENCES

1. *Pozharnaya bezopasnost stroitelstva* [Fire safety of construction]: G.I. Kasperov. Minsk : KII MChS Respubliki Belarus, 2007. 266 p. (rus)
2. *Normy pozharnoy bezopasnosti Respubliki Belarus. Ognenezashchitnye sredstva dlya stal'nykh konstruktsiy. Obshchie trebovaniya. Metody opredeleniya ognenezashchitnoy effektivnosti* [Standards of fire safety of Republic of Belarus. Fireproof means for steel structures. General requirements. Methods of determination of fireproof efficiency]. NPB 12 – 2000. Vved. 01.03.2000. Minsk: KII MChS Respubliki Belarus, 2000. 9 p. (rus)
3. Strakhov V., Garashchenko A. *Construction materials*. 2002. No 6. pp. 2–5. (rus)
4. Filimonov V. P. *Fire and explosion safety*. 2003. No 4. pp. 49–55. (rus)
5. Ivanova N. M. *Construction materials*. 1998. No 12. p. 12. (rus)
6. Pat. 2084476 Rossiyskaya Federatsiya. МРК С08L027/18 С08K013/02 С09K021/14 *Ognenezashchitnaya kompozitsiya dlya gibkikh elementov*

- konstruktsiy* [Fireproof composition for flexible elements of designs]. A. Ya. Sartan; Yu. P. Bogdanova; V. E. Grushko ; V. I. Pashinin; I.A. Smirnova. Zayavl. 20.07.1997. Opubl. 10.03.1998. (rus)
7. Axel Kalleder, Non-flammable materials by nanotechnology. Proceedings of Conference “Fire Retardant Coatings III”, Axel Kalleder Berlin: Vincentz. pp. 77 – 85.
 8. Sudakas L. G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [The phosphatic knitting systems]. Saint Petersburg : RIA «Kvintet», 2008. 260 p. (rus)
 9. Yang Q., Zhu B. and Wu X. (2000). *Materials and Structures*. 2000. Vol. 33. pp. 229–234.
 10. Phuong T. *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, 2004. 106 p.
 11. Ding, Zhu, Li, Zongjin (2005). *ACI Materials Journal*. 2005. pp. 45–46.
 12. Fei Qiao, Wei Lin, C.K. Chau and Zongjin Li. *Key Engineering Materials*. 2009. Vol. 400 – 402. pp. 115 – 120.
 13. Bychek I.V. *Tekhnologiya polucheniya fosfatnogo svyazuyushchego i zharostoykikh betonov kholodnogo otverzheniya iz khromso-derzhashchikh otkhodov* [Tekhnology of receiving phosphatic binding and heat-resistant concrete of a cold setting from the chrome-containing waste]: the abstract of the thesis on competition of an academic degree of Cand.Tech.Sci. Minsk, 2004. 21 p. (rus)
 14. *Ammofos. Tehnicheskiye usloviya* [Ammophos. Specifications] : GOST 18918–85. Vved. RB 17.12.92. Minsk : Belarus. gos. institut standartizatsii i sertifikatsii, 1992. 32 p. (rus)
 15. *Izdeliya ognepornie i visokoognepornie dlya futerovki vraschayuschihysya pechei. Tehnicheskiye usloviya* [Products fire-resistant and high-fire-resistant for lining of the rotating furnaces. Specifications] : GOST 21436– 2004. Vved. 01.01.06. Minsk : Mejsos. sovet po standartizatsii, metrologii i sertifikatsii – Belarus. gos. institut standartizatsii i sertifikatsii, 2006. 15 p. (rus)
 16. *Vermikulit vspuchenny* [Expanded vermiculite] : GOST 12865–67. Vved. 01.07.68. Moscow : Gos. komitet Sov. Min. SSSR po delam stroitelstva, 1968. 5 p. (rus).
 17. *Smesi rastvornye i rastvory stroitelnye. Tehnicheskiye usloviya* [Mixes and mortar. Specifications] : STB 1307–2012. Vved. 01.01.13. Minsk : Gos. komitet po standartizatsii RB, 2012. 26 p. (rus)
 18. Konstant Z. A., Dindune A. P. *Fosfaty dvukhvalentnykh metallov* [Phosphates of bivalent metals]. Riga : Zinatne, 1987. 371 p. (rus)

Статья поступила в редколлегию 17.11.2015