

В.В.Кошеленко, к.т.н., Р.В.Пархоменко, к.т.н. (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ТЕПЛОВОНЕЗАХИСТ СІРКОВМІСНОГО БЕТОНУ ПОКРИТТЯМ, ЩО СПУЧУЄТЬСЯ

В статті наведено результати досліджень ефективності захисту сірковмісного бетону нанесенням на поверхню бетону покриття, що спучується. Наведені залежності часу прогріву бетону від товщини покриття. Запропоновані шляхи подальшого підвищення ефективності даного способу протипожежного захисту сірковмісного бетону.

Результати випробувань горючості сірковмісних мастик і бетонів показали, що для забезпечення надійного захисту від дії температур вище $(70-80)^{\circ}\text{C}$ і вогню ці матеріали вимагають не тільки технологічних, але і конструктивних заходів [1,2,3]. Зроблено припущення, що застосування тепловогнезахисних малотеплопровідних покриттів знизить займистість, горючість і плавлення сірковмісних бетонів і підвищить вогнестійкість конструкцій на їх основі.

Як базовий у дослідженнях використаний склад покриття, що спучується, (а.с. СРСР №883119) для захисту алюмінієвих конструкцій від пожежі, розроблений в колишньому Львівському філіалі НДІБМВ під керівництвом Ю. І. Орловського та модифікований Т. М. Шналем [4,5,6]. Був вивчений і вдосконалений механізм вогнезахисної дії складу на основі карбамідно- і мелаїноформальдегідних смол, який полягає в наступному. Під впливом температури відбувається розм'якшення смоли і її спучення негорючими газами, що виділяються під час піролізу антипіренів. Одночасно відбувається утворення вугільного шару внаслідок дегідратації полігідратних сполук кислотами, що утворюються.

Вибір оптимальних співвідношень між компонентами дозволив до мінімуму знизити усадку покриття при твердінні і висиханні, виключити його сповзання з поверхонь, які захищаються, при розм'якшенні під час нагрівання, а введення в систему борного ангідриду, розчиненого в гліцерині, спученого гідрофобізованого перлітового піску і рубленого скловолокна дозволило структурувати піну, яка утворюється, що підвищило межу вогнестійкості конструкцій з алюмінієвих сплавів. Склад покриття і його основні властивості приведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1.

Склади вогнезахисних покриттів, що спучуються

Базовий склад (А.с.СРСР 883 119)		Деклараційний патент України 47993А	
Компоненти	Вміст, мас. %	Компоненти	Вміст, мас. %
Водорозчинна сечовино- або мелаїно-носечовино-формальдегідная смола	26-30	Водорозчинна сечовино- або мелаїно-носечовино-формальдегідная смола	26-36
Діамонійфосфат	4,4-12,8	Амофос	6,8-10,6
Ортофосфорна кислота	5,8-6,5	Ортофосфорна кислота	5,8-6,5
Сечовина	2,4-2,7	Сечовина	2,4-2,7
Мелаїн	6,8-13,6	Мелаїн	10-13
Гліцерин	7,3-11,5	Гліцерин	7,3-10,5
Борний ангідрид	1,5-2,3	Борний ангідрид	1,2-2,3
Скловолокно	0,5-1,2	Скловолокно	0,5-1,2
Наповнювач	0,3-7,2	Сульфат барію, оброблений жирними кислотами	2,5-4,3
Вода технічна	залишок	Вода технічна	залишок

Фізико-механічні і експлуатаційні характеристики покриття базового складу [4]

Показники	Одиниці вимірювання	В'язуче - смола	
		КФ - Ж	ММ -54- У
Щільність покриття: тільки що нанесеного затверднувшого	кг/м ³	1200-1300 900-1000	1200-1300 900-1000
Вміст скловолокна	%	0,5	0,5
Межу вогнестійкості при товщині шару 5 мм.	хв	60-68	55-68
Адгезія при нормальному відриві від підкладки з алюмінієвого сплаву, покритого ґрунтовкою ФЛ-ОЗЖ	МПа	0,81-0,91	0,87-0,95
Межа міцності: при згині при стиску при стиску покриття у спученому стані	МПа	8,1-8,6 14,7-16,0 0,20-0,22	7,7-8,4 14,5-16,0 0,20-0,22
Ударна в'язкість	МПа	10-15	10-15
Температура початку спучення	°С	170-180	165-185
Коефіцієнт спучення	-	9-15	7-14
Усадка покриття при висиханні при +50°С	%	0,1-1,0	1,6-2,6
Водопоглинання за 5 діб без додаткового вологозахисного шару	%	10-13	10-12
Те ж, дизельного палива	%	13-14	12-13

При вогнезахисті сірковмісного бетону виникають додаткові труднощі, пов'язані з низькою термостійкістю підкладки, яка після досягнення її поверхнею температури біля (100-110)°С починає переходити в пластичний стан і при подальшому підвищенні температури починається плавлення сірки. Для зниження швидкості прогрівання покриття виникає необхідність збільшення товщини і коефіцієнта спучення покриття або розробки додаткових конструктивних заходів щодо захисту поверхні конструкцій з сірковмісного бетону. Як показали результати досліджень Т.М. Шналя [4], відшаровування (сповзання) покриття відбувається в процесі утворення і нагрівання малов'язкої фази під час дії високих короткочасних температур знакозмінного характеру. Це явище можна частково виключити шляхом ряду технологічних рішень, направлених на модифікацію складу покриття.

Наприклад, для підвищення в'язкості рідкої фази можна ввести в склад додаткову кількість волокнистих компонентів (5-7% від маси в'язучого) наприклад, скловолокно, азбест, які відрізняються високою вогнестійкістю. З метою зниження температурних деформацій і напружень, що виникають при нагріванні покриття, вводяться різні тонкодисперсні мінеральні добавки, що знижують коефіцієнти температурного розширення.

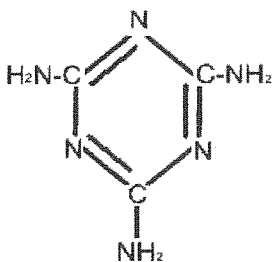
При розробці нового більш ефективного покриття, в порівнянні з базовим, було поставлено два завдання: не погіршуючи його позитивних характеристик знайти таку речовину, яка б забезпечувала підвищену тріщиностійкість покриття і одночасно замінити дефіцитний діаммонійфосфат менш дефіцитним і дорогим антипіреном - ретордантом горіння, представленим на ринку України.

Як тонкодисперсний наповнювач, який замінив перлітовий пісок, був вибраний сульфат барію BaSO₄, а ретордант горіння замість амоній гідрофосфату – амофос марки „А” за ГОСТ 18918. Відомо, що BaSO₄ - тонкодисперсний порошок кристалічної структури в композитах на основі смол формальдегідів, на відміну від інших наповнювачів, надає смолі, що твердне в його присутності, підвищену тріщиностійкість, а при обробленні його вищими жирними кислотами (2% розчин в бензині), знижує внутрішні температурно-усадкові напруги.

Виробництво амоній гідрофосфату в Україні, в даний час обмежено, тому його рівноцінна заміна амофосом, що містить 10% діаммонія і 90% амоній гідрофосфату не викликала змін в технології виготовлення і нанесення складу. Основні і додаткові функції компонентів базового і нового складів покриттів і їх фізико-хімічні перетворення під час піролізу приведені в табл. 3.

Таблиця 3.

Основні і додаткові функції компонентів [4, с. 141]
і нового складів покриттів і їх фізико-хімічні перетворення під час піролізу

Компонент і хімічна формула <i>1</i>	Основна и додаткова функції <i>2</i>	Фізико-хімічні перетворення під час піролізу <i>3</i>
Карбамідна смола	В'язуче і піноутворюючий агент	При нагріванні плавиться, утворюючи рідку фазу, яка сприяє піноутворенню.
Амоній гідрофосфат (NH ₄) ₂ HPO ₄	Антипірен, що бере участь в процесі спучення покриття при дії температури.	При нагріванні розкладається з виділенням аміаку і ортофосфорної кислоти. Остання переходить у фосфорний ангідрид, який при (430-569) °С (залежно від модифікації) плавиться, утворюючи високопластичний розплав: $(NH_4)_2 HPO_4 \xrightarrow{>150^\circ C} H_3PO_4 + NH_3 \uparrow$; $2H_3PO_4 \xrightarrow{>200^\circ C - H_2O} H_4P_2O_7$ (дифосфорна) $\rightarrow ^{t^\circ C} - H_2O \ 2HPO_3$ (метафосфорна) $\rightarrow ^{t^\circ C} P_2O_5$. Амоній, що виділився, розкладається за схемою: $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow ^{t^\circ C} 2N_2 \uparrow + 6H_2O \uparrow$ $\Delta H = -336 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$
Ортофосфорна кислота H ₃ PO ₄	Каталізатор тверднення смоли; розчинник сечовини; бере участь в процесі утворення спученого шару.	При нагріванні розкладається за схемою: $2H_3PO_4 \xrightarrow{>150^\circ C - H_2O} H_4P_2O_7 \rightarrow ^{t^\circ C} - H_2O \rightarrow 2HPO_3$ $^{t^\circ C} - H_2O \rightarrow P_2O_5$. P ₂ O ₅ плавиться при (430-569)°С, утворюючи високопластичний розплав.
Карбамід (сечовина) CO(NH ₂) ₂	Газоутворювач і антипірен.	При нагріванні до 132,7°С плавиться, потім розкладається: $CO(NH_2)_2 \xrightarrow{t^\circ C} - H_2O \rightarrow CO_2 \uparrow + 2NH_3 \uparrow$ При подальшому нагріві аміак взаємодіє з киснем повітря по ендотермічній реакції, утворюючи негорючий азот і охолоджуючи поверхню покриття: $2NH_3 + 3O_2 \rightarrow ^{t^\circ C} 2N_2 \uparrow + 6H_2O \uparrow$ $\Delta H = -336 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ Отримані в результаті цих процесів газу спінюють розплав покриття.
Меламін C ₃ N ₆ H ₆ 	Синергетик; підсилює вогнезахисну дію фосфату сечовини; попереджає вигорання вуглецю, бере участь в піноутворенні за рахунок утворення в газовій фазі NH ₃ і CO ₂ , а також термостійкого залишку.	В результаті ендотермічних реакцій (t _{пол.} = 250°С) утворює циклічні похідні: при 350-450°С – мелем; при 450-500°С – молон. Останній при 740°С займається, не плавлячись.

1	2	3
Гліцерин (триатомний спирт) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}$ CH_2OH	Пластифікатор, збільшує час схоплювання маси. Розчинник борного ангідриду.	При температурі 290°C кипить і повністю вигоряє.
Борний ангідрид B_2O_3	Підвищує межу вогнестійкості, стабілізує і підвищує фізико-механічні характеристики спученого шару.	При температурі плавлення 577°C утворює з розплавом фосфорного ангідриду тугоплавке з'єднання BPO_4 (температура плавлення більша за 1000°C) по схемі: $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \xrightarrow{577^\circ\text{C}} 2 \text{BPO}_4$ При температурі більшій за 900°C зплавляється з алюмоборосилікатним скловолокном, утворюючи тугоплавкий каркас.
Спучений перлітовий пісок	Забезпечує тепло ізолюючу здатність; перешкоджає вигоранню органіки; знижує щільність покриття; загусник маси.	У термохімічних реакціях нейтральний.
Скловолокно алюмоборосилікатне	Стабілізатор спученого шару, підвищує фізико-хімічні характеристики, загусник маси.	При температурі вищій за 900°C сплавляється з продуктами піролізу і B_2O_3 , утворюючи жорсткий тугоплавкий каркас.
Вода	Розчинник карбамідних смол.	При температурі 100°C випаровується.
Сульфат барію BaSO_4	Порошкоподібного наповнювача, що модифікує смоли формальдегідів, додаючи їм підвищену тріщиностійкість; обробка жирними кислотами на межі розділу надає пластичності, знижуючи внутрішнє напруження в тверднучій комбінації.	Плавиться при температурі 1570°C. У воді слабо розчинимо. При температурі 1149°C переходить у високотемпературну модифікацію, ізоструктурну з високотемпературними модифікаціями целестину і дигідриду.
Амофос марки А, ГОСТ 18918 (амоній гідрофосфат) $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	Антипірен, що бере участь в процесі спучення покриття при температурній дії.	При дії вогню відбувається розкладання з виділення негорючих газів CO_2 , N_2 і парів H_2O , які спучують розплав.

Формувальна маса для виготовлення зразків, призначених для вивчення усадкових (балочки 2x2x8см) і температурних (циліндрики діаметром 5, завдовжки 50мм) деформацій виготовлялися у вигляді формувальної маси за такою технологією. У нагрітому до температури 60°C гліцерині розчиняли борний ангідрид. Окремо змішували сечовину з ортофосфорною кислотою. В результаті реакцій утворювався фосфат сечовини. Ретельно розтираючи, змішували меламін і амофос. Після охолодження розчину борного ангідриду до кімнатної температури, його змішували з меламінокарбаформальдегідною смолою. При постійному перемішуванні додавали послідовно сечовину з ортофосфорною кислотою,

відрізки скловолокна і оброблений жирною кислотою сульфат барію, суміш ретельно перемішували до отримання однорідної маси.

Метою досліджень під час тверднення розробленого складу було отримання даних про величину усадки і співставлення з усадкою базового складу. Для порівняння з роботи Т.М. Шналя [4] були вибрані склади з різним співвідношенням компонентів (у табл. 4 склади I – VIII). У табл. 4 приведені склади і результати вимірювань усадкових деформацій при твердненні формувальних мас при кімнатній температурі і відносній вологості повітря в межах 50-65%.

Встановлено, що запропонований склад на основі меламінокарбаформальдегідної смоли марки УКС-А при твердненні в нормальних умовах має усадкові деформації в 3,4 рази менші, ніж базовий склад.

Оцінка ефективності вогнезахисту покриттям (межа вогнестійкості), нанесеним на бетонну підкладку (рис. 1), проводилася шляхом випробувань зразків в лабораторній установці (рис.2). Товщина покриття, що наноситься на підкладку, становила 5 і 10 мм. Як підкладку використовували плитки з сірковмісного бетону розміром 0,10x0,20 м, завтовшки 0,05 м. Температуру вимірювали термодатчиками, встановленими в процесі формування зразків на поверхнях підкладки, що обігрівається і не обігрівається.

Таблиця 4.

Усадкові деформації і межа вогнестійкості покриттів при твердненні

Склад	Смола		борний ангідрид	гліцерин	сечовина	ортофосфорна кислота	амоній гідрофосфат	меламін	спучений перліт	скловолокно	вода	амофос	сульфат барію	усадка %	межа вогнестійкості покриття, хв	
	карбамідоформальдегідна	меламінокарбамідоформальдегідна														
Базовий склад, Т.М. Шналь [4]	I	59,8	-	1,8	9,0	2,9	7,3	9,8	-	2,9	0,6	5,9	-	-	1,03	52
	II	44,1	-	1,6	7,8	2,6	6,2	8,6	13,0	2,6	0,5	13,0	-	-	0,46	64
	III	42,2	-	2,2	11,2	2,5	5,9	8,2	12,4	2,5	0,5	12,4	-	-	0,39	61
	IV	42,8	-	2,3	11,3	2,5	6,0	8,4	12,6	0,3	1,2	12,6	-	-	0,10	60
	V	-	42,5	1,5	8,3	2,5	6,2	8,3	12,5	2,5	0,5	12,5	-	-	1,83	55
	VI	-	58,0	1,5	7,6	2,5	6,1	8,5	12,8	2,5	0,5	*	-	-	1,78	65
	VII	-	55,2	1,5	7,3	2,4	5,8	8,0	12,1	7,2	0,5	*	-	-	1,59	51
	VIII	-	58,5	1,8	9,2	3,1	7,5	10,0	-	3,1	0,6	6,1	-	-	2,57	*
Патент 47993А	ПР	-	30,0	1,5	10,5	2,4	7,8	-	10,0	-	0,5	-	10,6	4,3	0,23	65

Примітки:

1. Склад ПР – випробуваний Р.В. Пархоменком при оформленні патенту України 47993А, витрата смоли приведена по сухому залишку.

2. У складах, випробуваних Т.Н. Шналем [4], витрати смоли використовувалися у вигляді водних розчинів: меламінокарбаформальдегідної марки ММ – 54 – У – 50%, карбамідоформальдегідної марки УКС-А – 65%

3. * - дані відсутні.

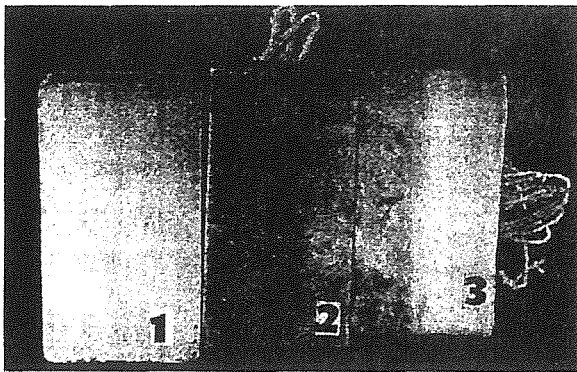


Рис. 1. Дослідні зразки бетонних підкладок до вогневих випробувань

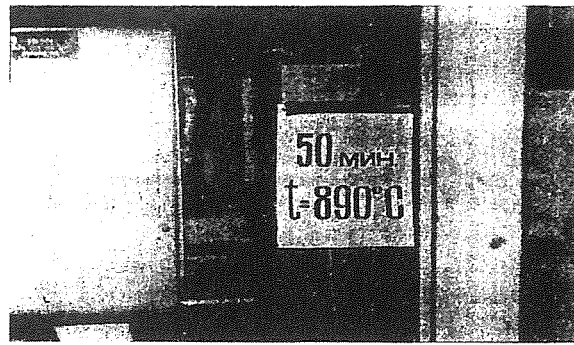


Рис. 2. Вогнева камера і вид дослідного зразка з нанесеним покриттям після 50 хв вогневого впливу

Метою випробувань було вивчення поведінки покриття в процесі нагрівання і розподілу температури по товщині підкладки. На рис. 3 показані дослідні зразки бетонних підкладок з покриттям до і після випробувань, на рис. 4 - структура покриття після спучення.

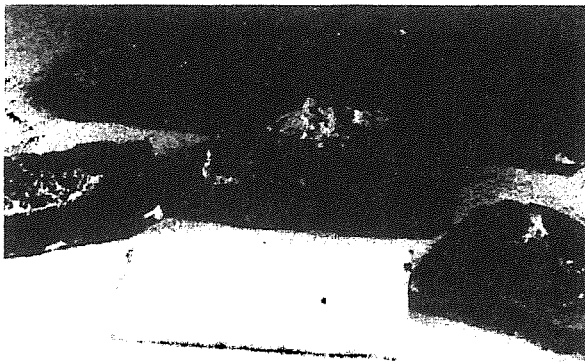


Рис. 3. Дослідні зразки бетонних підкладок з покриттям до і після вогневих випробувань

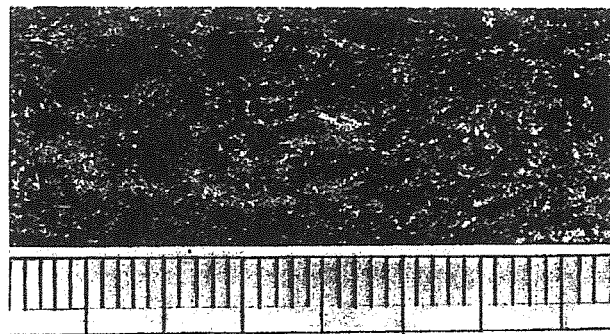


Рис. 4. Структура вогнезахисного покриття після спучення

Результати випробувань приведені на рис. 5. Нагрів зразків проводили до того часу, коли поверхня зразка, що захищається, досягне критичної для сірковмісного бетону температури, прийнятої рівною 115°C .

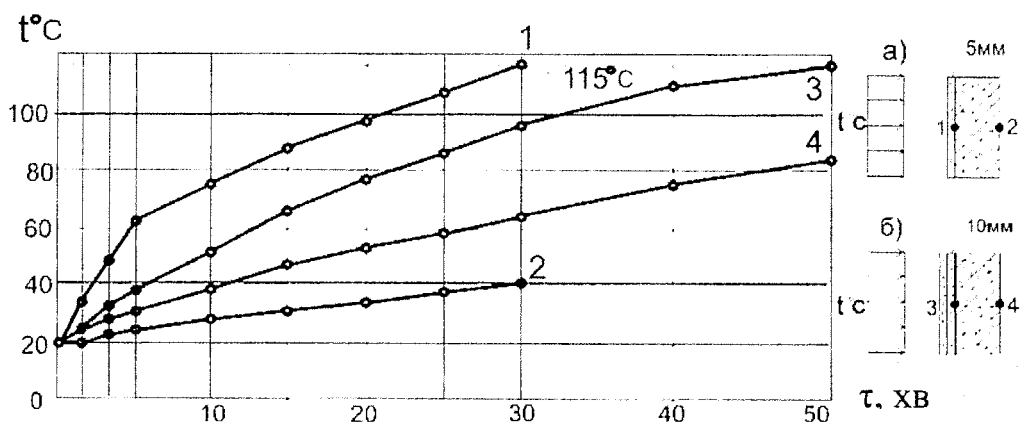


Рис. 5. Залежність часу нагріву поверхонь підкладок від товщини покриття і температури: 1- 4 – термодатчики; а, б – відповідно, одношарове і двошарове покриття.

З графіка (рис 5.) видно, що при покритті, нанесеному на бетонну підкладку в один шар завтовшки 5 мм, температура поверхні підкладки 115°C досягається через 30 хв, а в два шари завтовшки 10 мм – через 50 хв. Температура на поверхні підкладки незахищеної покриттям значно відставала від температури, захищеної підкладки. Це пояснюється низькою температуропровідністю сірковмісного бетону. При цьому коефіцієнти случення покриття відповідно становили 10 і 9.

Як показують результати випробувань, працездатність і надійність покриття значно залежить від його адгезії до підкладки. При проведених Т.М. Шналем [4] випробуваннях покриттів, нанесених на підкладку з алюмінієвого сплаву, встановлено, що при підвищенні температури адгезія знижується пропорційно до зростання температури. Автором отримані протилежні результати при нанесенні покриттів на підкладки з сірковмісного бетону. Встановлено, що адгезія до температури $(70 - 80)^{\circ}\text{C}$ як при нормальному відриві, так і при зсуві збільшується. Це можна пояснити тим, що до цього інтервалу температур підвищуються міцнісні і деформівні характеристики сірковмісного бетону.

При подальшому підвищенні температури в температурній камері спостерігалось інтенсивне зниження адгезії покриття до підкладки і при $(100-110)^{\circ}\text{C}$ адгезія повністю була порушена. Результати адгезійних випробувань приведені в табл.5 і на графіку (рис. 6).

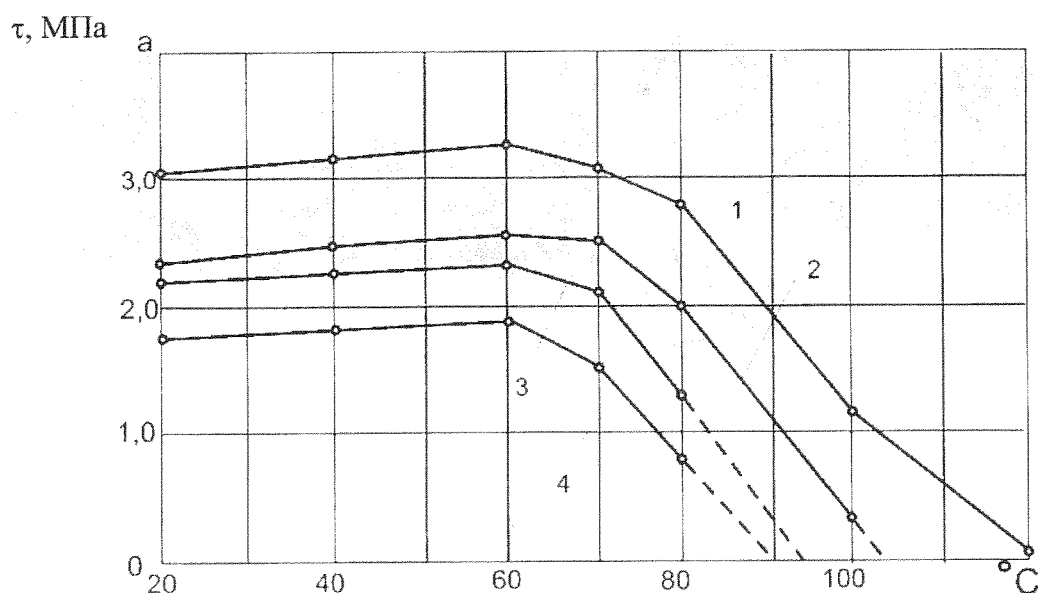


Рис. 6. Залежність адгезії покриття до підкладки з сірковмісного піщаного бетону від температури:

- 1 – нормальний відрив, сірка модифікована;
- 2 – зсув, також;
- 3 – нормальний відрив, сірка немодифікована;
- 4 – зсув, також.

Аналіз результатів випробувань показує, що величина адгезії покриття до підкладки з сірковмісного бетону залежить не тільки від температури, але і модифікованого стану сірковмісного в'язучого. Модифікація сірки ДЦПД (5%) збільшила величину зчеплення покриття з підкладкою при нормальному відриві (при 60°C) в 1,3 рази, при зсуві – в 1,4 рази. Це можна пояснити зміною фізико-механічних характеристик і структури сірковмісного в'язучого, зокрема збільшенням міцності бетону при розтягуванні, значно вищими когезійними зв'язками і переходом порівняно пухкої структури кристалічної сірки в щільнішу аморфно-кристалічну модифікованої сірки.

Результати адгезійних випробувань дослідних зразків на зчеплення покриття з підкладкою

Матеріал підкладки	Сірковмісний піщаний бетон, сірка немодифікована													
Вид зчеплення	Нормальний відрив							Зсув						
Температура, °С	20	40	60	70	80	100	115	20	40	60	70	80	100	115
Величина зчеплення, т, МПа	2,20	2,32	2,45	2,12	1,12	-	-	1,76	1,84	1,91	1,52	0,80	-	-
Матеріал підкладки	Сірковмісний піщаний бетон, сірка модифікована 5% ДЦПД													
Вид зчеплення	Нормальний відрив							Зсув						
Температура, °С	20	40	60	70	80	100	115	20	40	60	70	80	100	115
Величина зчеплення, т, МПа	3,05	3,16	3,28	3,06	2,75	1,04	0,03	2,14	2,50	2,70	2,61	2,00	1,14	-

Примітка. У таблиці величина зчеплення – середнє арифметичне випробувань 6 зразків.

Технологія приготування нового складу покриття принципово нічим не відрізняється від базового, оскільки заміна одного антипірену – діамонійфосфату на рівноцінний інший – амофос і наповнювача спученого перлітового піску на сульфат барію не внесла істотних змін в технологічний процес.

Для практичного використання нового складу покриття для тепловогнезахисту будівельних конструкцій, при безпосередній участі авторів, розроблені «Рекомендації по застосуванню вогнезахисних покриттів для бетонних і залізобетонних конструкцій».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. *Ивашкевич Б.П. Разработка оптимальных составов серных мастик и исследование воздействий повышенных температур на их свойства: Дис... канд. техн. наук: 05.23.05. – Х., 1991. – 174 с.*
2. *Патуроев М.В. Разработка оптимальных составов серных бетонов и влияние тепловых и огневых воздействий на их свойства: Автореф. Дис. ...канд. техн. наук: 05.23.05 / ЛИИЖТ –Л., 1989. – 22 с.*
3. *Орловский Ю.И. Бетоны, модифицированные серой: Дис... д-ра техн. наук: 05.23.05. –Харьков, 1992. – 529 с.*
4. *Шналь Т.Н. Свойства и оптимизация составов вспучивающихся покрытий для защиты металлических конструкций: Дис. ...канд. техн. наук: 05.23.05. и 05.26.02. –Харьков, 1995. – 248 с.*
5. *Орловский Ю.И., Ивашкевич Б.П., Труш Л.Е., Шналь Т.Н. Вспучивающиеся покрытие для огнезащиты конструкций из стали и алюминиевых сплавов //Изв. вузов. Строительство. – 1995. - №9. – С. 55-60.*
6. *Orlowsky Y., Orłowskaj E., Schnal T. Fire Resistivity of Steel and Aluminium Structures ICSAS' 99. - Helsinki University of Technology, 1999. – P.23-25.*