

Тема 1

Материалы, используемые для производства средств огнезащиты

Огнезащита является неотъемлемой частью обеспечения ПБ зданий и сооружений различного назначения, служащая для повышения их огнестойкости до требуемого уровня.

В настоящее время для ОСК используют следующие способы:

1. обетонирование , оштукатуривание, обкладка кирпичом (конструктивный способ)
2. облицовка объекта огнезащиты плитными материалами или установка экранов на отnose ((конструктивный способ)
3. нанесение огнезащитных покрытий на объект (окраска, обмазка, напыление)
4. комбинированный (композиционный способ)- сочетание различных способов.

Основными компонентами средств огнезащиты являются термостойкие заполнители (пористые, волокнистые, вяжущие, как правило, неорганические).

Пористые

Вспученный перлит

-представляет собой пористый материал, получаемый из алюмосиликатных пород вулканического происхождения (перлит, пехштейн, обсидиан, витрофир). Их основной особенностью является способность к многократному увеличению объема при тепловой обработке.

Вспучиваемость определяет эффективность использования этих пород для получения пористых заполнителей. В зависимости от размера частиц его подразделяют на песок (до 5 мм размер частицы) и щебень (от 5 до 20).

Перлитовый щебень применяют в качестве заполнителя в бетонах огнезащитного действия. Песок перлитовый – в качестве огнезащитных штукатурок, бетонах огнезащитного действия, при изготовлении огнезащитных покрытий и плит, для теплоизоляционных засыпок, эксплуатируемых при $T-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Вспученный вермикулит

Продукт переработки минерала, образовавшийся в результате гидратации биотитовых или флогопитовых слюд, который отражается формулой

В отличие от биотита, вермикулит менее эластичен и тверд. Его плотность в пределах от 2,05 до 2,71 кг\м³, а $T_{пл}-1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В отличие от перлита, больше содержание магния и меньше двуокиси кремния в вермикулите, объясняет различие в теплофизических свойствах.

Образцы, взятые с одного участка месторождения, отличаются по степени гидратации и химическому составу друг от друга.

Зерна вермикулита сложены из пакетов слюдяных частиц, между которыми располагаются гидратные слои. При быстром нагреве до T , превышающей 150 C^0 ($800\text{-}900\text{ C}^0$), вода гидратных слоев переходит в парообразное состояние, что сопровождается образованием значительного внутреннего давления паров воды и расширением зерен вермикулита в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности. Степень вспучиваемости зависит от количества гидратной воды и скорости нагрева частиц при их вспучиваемости. При медленном нагреве часть воды в виде пара выходит через трещины спайности, не производя работы вспучивания. На вспучиваемость также оказывает влияние и кристаллическая вода, выделяющаяся при T выше 750 C^0 при продолжительном нагревании. Незначительное механическое воздействие приводит к легкому разрушению зерен вермикулита, что затрудняет его использование в составах масс, наносимых пневмоспособом. Основную трудность при этом представляет образование пылевидной фракции. Во избежание этого предварительно пропитывают зерна вермикулита клеящим материалом с последующей сушкой или даже оплавлением. В качестве клеящего материала могут быть использованы глиняный шликер, р-р карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ), битуминозное связующее петролатум, растворимое стекло.

В зависимости от размера частиц вермикулит делится

- крупный (при размере частиц от 5 до 10 мм)
- средний (от 0,6 до 5 мм)
- мелкий (до 0,6 мм)

Аналогично пирлиту вспученный вермикулит применяется в качестве заполнителя при изготовлении огнезащитных материалов, а также теплоизоляционных засыпок, длительно работающих при T 1100 C^0 .

Вермикулит является наиболее теплостойким из всех минеральных заполнителей. Его огнеупорность составляет $1270\text{-}1430\text{ C}^0$. Поэтому применение Вермикулита предпочтительно в огнезащите, предназначенной для работы в высокотемпературных продуктах горения – углеводородных топлив.

Керамзит

Искусственный легковесный материал мелкопористого строения, получаемый вспучиванием при обжиге силикатных пород (глин и сланцев) или зол тепловых электростанций. Вспученные зерна имеют округлую форму - керамзитовый гравий, или гравелистую – керамзитовый щебень. По размеру частиц керамзит подразделяют на гравий (размер от 5 до 40 мм), и песок крупный (от 1,2 до 5 мм), и мелкий (до 1,2 мм).

В зависимости от насыпаемой плотности различают керамзитовый гравий следующих марок:

- особо легкий –плотность до $250\text{ кг\м}$
- легкий – $250\text{... }500\text{ кг\м}$
- средний – $500\text{..}600\text{ кг\м}$
- тяжелый - более $600\text{ кг\м}$

Основным требованием к керамзитовому сырью является его однородность, а также способность к вспучиванию и порообразованию в условиях скоростного обжига при огнеупорности не более 1350 C^0 . Коэффициент вспучивания глин и сланцев при обжиге должен быть не менее 2, а температура вспучивания глинистого сырья не должна превышать $1200\text{--}1250\text{ C}^0$, а температурный интервал вспучивания сырья при обжиге должен быть не ниже 50 C^0 .

Химический, гранулометрический и минералогический составы глинистого сырья не регламентируются. Содержание отдельных компонентов находятся в пределах:

Желательной примесью в сырье являются тонкодисперсные органические вещества в количестве 1-2%, повышающие степень вспучивания. При меньшем содержании необходимо искусственно вводить добавки:

- телезит руды (пылевидный) 2-4%
- охристую и огнеупорную глину 10-20%
- пиритные огарки 2-4%
- древесные опилки 2-4%
- каменный уголь (молотый) 1-2%
- соляровое масло, мазут 1-3%

Глины вспучиваются лишь в том случае, если их масса приведена в состоянии определенного размягчения, характеризующегося оптимальной вязкостью, при одновременном выделении равномерно распределенных газообразных продуктов, способных произвести работу по расширению глины.

По мере нагревания материала до $900\text{--}1000\text{ C}^0$ общая пористость при изменяющемся характере пор по размеру сначала непрерывно растет, а затем, при спекании резко падает.

ВОЛОКНИСТЫЕ

Минеральные волокна

Минеральное волокно, представляет собой гибкое протяжное тело, длина которого значительно превосходит его толщину, является основой любой волокнистой системы. В зависимости от длины волокна их разделяют на штапельные и непрерывные. Толщина лежит в пределах 1-50 мкм. В соответствии с ГОСТ 10878-70 толщину обозначают в текстах, имеющих размерность ML (г\км). Несколько волокон большой длины, собранных в пучок, образуют нить. В зависимости от характера переплетения и числа сложений нити в ткань может иметь различную конфигурацию поверхности. Непосредственно из волокон изготавливают маты, войлок, холсты, штапельные ткани.

Волокнистые композиции с низкой теплопроводностью относятся к числу лучших теплоизоляторов.

Благодаря низкой стоимости широкое применение в производстве огнезащиты нашли материалы на основе силикатных волокон (минеральные

ваты). Сырьем для производства минеральной ваты служат горные породы, химический состав, которых наиболее близок к химическому составу силикатных волокон. Важнейшими показателями таких горных пород являются:

- соотношение (% по массе)
- температура плавления не выше 1400 C^0
- вязкость расплава при 1440 C не более $1\text{ Па}\cdot\text{с}$

Лучшим природным сырьем для производства силикатных волокон являются :

- изверженные породы (базальт, диабазы, габбро и др. базиты, а также ультрабазиты, обогащенные оксидом кальция
 - метаморфические породы- амфиболиты, известняки, сланцы, волластонитовые породы и скарны, образовавшиеся за счет доломитов и известняков.
- осадочные породы- мергели, глинистые либо окаменелые доломиты и известняки (мел).

Применение сырья для производства минеральных волокон требует тщательного подбора компонентов шихты по химическому составу. Для облегчения плавления шихты из природного сырья в ее состав вводят окислы CaO и MgO (в виде доломитов и известняков). Химический состав горных пород (габбро-базальт, базит и ультрабазит), используемых в производстве схож.

Однако для этих пород зачастую характерно низкое содержание Al O , CaO . Поэтому они имеют относительно высокую температуру плавления более 1500 C и для производства волокна применяться лишь совместно с другими легкоплавкими материалами.

Минеральная вата, содержащая большое количество диабаза или базальта, отличается малым диаметром ($5\text{-}7\text{ мкм}$) и высокой эластичностью волокон. Очень долговечна, так как она практически инертна к воздействию воды и слабых кислот, имеет высокое соотношение $(\text{SiO} + \text{Al O})/(\text{CaO} + \text{MgO})$.

Созданы также волокна из других материалов на основе окиси алюминия и кварца , рабочий диапазон температурного применения достигает 1200 C . Примерами таких волокон могут служить :

- коалиновое волокно (сырьем служит коалиновая глина), рабочая $T\text{-}800\text{-}1000\text{ C}$. Содержание Si O ($50\text{-}55\%$), при содержании Al O ($45\text{-}50\%$).

-кремнеземистое и кварцевое волокна, отличаются большим содержанием Si O ($92\text{-}95\%$), при содержании Al O ($2\text{-}4\%$). Кварцевое волокно значительно выше по стоимости из-за высоких требований к чистоте сырья.

Вяжущие неорганические вещества

Порошкообразные материалы (цементы, гипс, известь), образующие при смешении с водой пластичное тесто и приобретающие затем камневидное состояние. Эти вещества делятся на:

- воздушные
- гидравлические
- кислотоупорные

Воздушными вяжущими называют материалы, обладающие способностью твердеть и сохранять свою прочность только на воздухе (например - гипс).

Гидравлические вяжущие – способные твердеть и сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде. Это такие, как портландцемент, пуццолановые и шлаковые цементы, глиноземистый цемент.

Кислотоупорные вяжущие – набирают и сохраняют определенную прочность только в среде, в которой присутствуют минеральные кислоты (но не в щелочной и не в воде). Примером служит жидкое стекло.

Огнезащитные составы изготавливают как на порошкообразных вяжущих материалах, так и на жидких связующих. Применение порошкообразных вяжущих создает определенные удобства для заблаговременного приготовления масс, увлажняемых при нанесении водой или другой увлажняющей жидкостью (глиняным шликером).

Воздушные вяжущие

Гипсовые и ангидритовые вяжущие вещества. Это наиболее эффективные в технико-экономическом отношении вещества.

Гипсовые состоят из полуводного гипса, полученного в результате тепловой обработки двуводного гипса при температуре 105-200 С⁰.

При термообработке двуводного гипса в паровой среде под давлением в автоклавах или в водных растворах некоторых солей при атмосферном давлении образуется X- полуводный сульфат кальция (гипсовое вяжущее X). При обжиге сырья при 140-180 С⁰ получают X-полуводный сульфат кальция (гипсовое вяжущее X). к группе гипсовых вяжущих относится также вяжущее, получаемое без термообработки тонким измельчением двуводного гипса с активизатором твердения.

Гипсовые вяжущие по традиции с некоторой условностью, отвечающей практическим целям, разделяют: на строительный гипс, состоящий из X-модификации полугидрата; формовочный гипс того же состава с повышенными техническими свойствами; технический (высокопрочный) гипс,, состоящий из X-полуводного гипса.

Ангидритовые вяжущие изготавливают обжигом двуводного гипса при 600-950 С⁰. Они почти целиком состоят из ангидрита – безводного сульфата кальция CaSO. Различают низкообжиговое ангидритовое вяжущее (ангидритный цемент П.П. Будникова), получаемое обжигом двуводного гипса при 600-750 С⁰, и высокообжиговое, при Т 800-950 С⁰, называемое эстрихгипсом. Ангидритовое вяжущее можно производить без термообработки тонким измельчением природного ангидрита с добавкой активизаторов твердения.

Для производства в качестве сырья применяют природные двуводный гипс, ангидрит, глиногипс, а также отходы промышленности, состоящие из двуводного или безводного (а иногда и полуводного

сернокислого кальция или их смеси (фосфогипс, борогипс, фторогипс).

Природный двуводный гипс- горная порода осадочного происхождения , сложенная из мелких или крупных кристаллов сернокислого кальция

Гипсовый камень – плотные образования гипса. По внешнему виду и строению горной породы различают кристаллический прозрачный гипс, гипсовый шпат, тонковолокнистый гипс с шелковистым отливом (селенит), и зернистый гипс (напоминает мрамор и называется- алебастром).

Гипсовые породы содержат примеси глины, песка, известняка, битуминозных веществ. Чистый гипс белого цвета, а примеси дают оттенки, оксиды железа- желтые, органические включения –серые. Небольшое количество примесей не оказывает влияние на качество вяжущих, а крупные включения оказывают.

Согласно ГОСТ 4013-82 гипсовый камень, должен содержать 95% двуводного гипса в сырье ! сорта

не менее 90% - !! сорт,

70-80%- !!! сорт

В гипсовых породах лучших месторождений примесей в составе 2-5 %.

Плотность гипса 2,2-2,4 г\см, колебания зависит от количества примесей.

Природный ангидрит- горная порода осадочного происхождения , состоящая из безводного сернокислого кальция. В природе встречается реже , чем двуводный гипс , и редко ангидрит состоит из одного безводного , под действием грунтовых вод гидратируется. В состав ангидрита 10% двуводного гипса входит. Ангидрит порода более прочная и плотная. Плотность достигает 2,9-3,1 г\см.

При затворении строительного гипса водой (60-70%) образуется пластичное тесто, которое затем начинает быстро загустевать. Время от затворения до полной потери им пластичности называется периодом схватывания. За периодом схватывания следует период твердения, характеризующийся переходом теста в камневидное состояние с постепенным нарастанием прочности.

Полуводный гипс растворяется в воде с образованием насыщенного раствора. Поскольку растворимость двуводного гипса примерно в 4 раза меньше из раствора выпадают кристаллы двуводного гипса

Рост кристаллов двуводного гипса приводит к образованию кристаллизационной структуры, т.е. кристаллического сростка, плотность которого, определяет его плотность. В процессе твердения происходит некоторое увеличение объем, вызываемое кристаллизационным давлением растущих кристаллов двуводного гипса.

При высыхании прочность повышается, так как испарение пленочной воды сопровождается упрочнением контактов срастания кристаллов двуводного гипса.

Начало схватывания гипса любого сорта должно наступать не ранее 4 мин, а конец схватывания – не ранее 6 мин, но не позднее 30 мин с момента затворения гипса водой.

Жидкое стекло (кислотоупорные вяжущие в-ва)

Жидким стеклом называют растворимые соли кремневой кислоты. В строительстве используют более дешевый силикат натрия. Величина n , называется силикатным модулем, колеблется в пределах 2,5-3,5.

Способ получения заключается в следующем. Жидкое стекло получают сплавлением кварцевого песка с содой или сульфатом при $T=1300-1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. После охлаждения расплава образующиеся куски обрабатывают в автоклаве паром под давлением 6-8 ат. В результате получается вязкая жидкость, которую и используют в строительстве.

Твердение жидкого стекла происходит только на воздушной среде. Под действием углекислого газа силикат натрия разлагается:

Выделяющийся в виде коллоидного раствора аморфный кремнезем обладает клеящей способностью. Сущность процесса его твердения в таких условиях (СО) заключается в испарении жидкой фазы, повышении концентрации свободного коллоидного кремнезема, в его последующей коагуляции и уплотнении.

Процесс твердения жидкого стекла может быть существенно ускорен добавкой кремнефтористого натрия, взаимодействующего с силикатом натрия

В результате значительно ускоряется выпадение геля кремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, или $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это приводит к быстрому отверждению жидкого стекла.

Характерными особенностями поведения затвердевшего жидкого стекла при нагревании являются плавление и вспучивание, приводящие к образованию довольно устойчивого вспененного слоя, обладающего малой теплопроводностью. На этом свойстве растворимого стекла основано, в частности, применение силикатных огнезащитных красок. Вспучивание пленки из растворимого стекла происходит в результате дегидратации геля кремневой кислоты. Огнезащитный эффект от применения в составов на основе жидкого стекла определяется качеством покрасочного слоя: плотностью, однородностью, толщиной пленки, сцеплением с основанием.

Гидравлические вяжущие

Портландцемент. Это гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного тонкого измельчения клинкера и необходимого количества двуводного гипса, который необходим для регулирования сроков схватывания цемента. Количество двуводного гипса определяется из условия, чтобы СО в готовом цементе было не менее 1,5 и не более 3,5 %. Клинкер получают обжигом до спекания сырьевой смеси надлежащего состава, обеспечивающего преобладание в нем силикатов кальция.

Основными минералами, входящими в состав портландцемента являются:

- силикаты кальция

- четырекальциевый алюмоферрит
- трехкальциевый алюминат

В среднем портландцемент содержит 40-60% трехкальциевого силиката, 20-40% двухкальциевого силиката, 10-18% четырехкальциевого алюмоферрита, 5-15% трехкальциевого алюмината.

При затворении водой первой из реакций – гидратация трехкальциевого алюмината

Большая скорость этой реакции обуславливает образование кристаллического сростка в первые минуты затворения цемента водой и резкое снижение подвижности цементного теста.

Вторым по скорости гидратации минералом является четырехкальциевый алюмоферрит, при гидратации которого образуется трехкальциевый гидросиликат и однокальциевый алюмоферрит. Этот минерал обладает более высокой конечной механической прочностью.

Трехкальциевый силикат по скорости гидратации занимает третье место. Гидратация этого минерала сопровождается выделением гидрата окиси кальция

Продукт гидратации трехкальциевого силиката обладает высокой механической прочностью и в значительной мере определяет основные физико-механические свойства твердеющего цементного камня в первые сутки твердения. В более поздние сроки твердения рост прочности камня определяется двухкальциевым силикатом, характеризующимся замедленным твердением и гидратирующимся по схеме:

Портландцемент выпускается без добавок, так и с минеральными добавками в количестве 15 % массы цемента или с инертными добавками в количестве 10%. При большем количестве добавок цементы называются смешанными.

Гипс в цемент добавляют для регулирования схватывания и др свойств. Клинкерный порошок без гипса при смешивании с водой быстро схватывается и затвердевает в цементный камень, который характеризуется пониженными механическими свойствами.

Активными минеральными добавками называются вещества, которые при смешивании с известью после затворения водой образуют тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть и под водой. Это объясняется тем, что $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает с активным кремнеземом добавки в химическое взаимодействие, образуя малорастворимый в воде гидросиликат кальция

Природные активные добавки: диатомит, трепел, вулканические пеплы,

пески, пемзы.

Искусственными – молотые доменные гранулированные шлаки, золы, обожженные глинистые материалы (глиниты и цемянки).

В портландцемент с минеральными добавками разрешается вводить гранулированные доменные и электротермофосфорные шлаки в количестве до 20% массы вяжущего, активные добавки осадочного происхождения (кроме глижей) не более 10%. Другие активные добавки (вулканического происхождения, глижи) допускают вводить в количестве до 15 % массы получаемого цемента. Шлакопортландцемент должен содержать доменные или электротермофосфорные шлаки не менее 21 и не более 80 % массы вяжущего вещества.

Глиноземистый цемент .

Получается путем помола плавленных бокситов, содержит низкоосновные алюминаты кальция. Технические свойства данного цемента определяются наличием в нем однокальциевого алюмината.

Глиноземистый цемент предпочтителен при изготовлении огензащитных составов, наносимых методом – набрызга (торкретирование), что обусловлено его большей скоростью твердения и высокой механической прочностью в раннем возрасте. Это позволяет получить достаточную прочность уже через 2-3 суток после нанесения. Начало схватывания не ранее 30 минут, а конец – не позднее 10 часов. Обычно начало и конец схватывания наступает соответственно через 1-1,5 и 4-6 ч. При необходимости замедлить схватывание вводят небольшие добавки извести, портландцемента.

Основной реакцией при затворении водой, является гидратация однокальциевого силиката

Гидратированный двухкальциевый алюминат кристаллизуется, образуя осадок, а гидроокись алюминия выпадает в виде аморфного осадка и заполняет внутренние поры цементного камня. Количество воды, присоединяемой во время гидратации однокальциевого алюмината, и состав конечного продукта гидратации определяется температурными условиями твердения: если температура выше $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, вместо C_3A может образовываться трехкальциевый шестиводный алюминат $\text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, обладающей низкой механической прочностью. Поэтому температура твердеющего слоя не должна превышать $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Бетоны на глиноземистом цементе хорошо сопротивляются действию T до $1200\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше. В них не возникают разрушающие деформации (как у бетонов на портландцементе) при увлажнении после воздействия высоких температур. Это объясняется тем, что в глиноземистом цементе нет гидрооксида кальция, который, присутствуя в затвердевшем портландцементе, при нагревании до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше переходит в CaO , гидратирующий при повторном увлажнении, увеличиваясь в объеме и разрушая цементный камень.

Жаростойкость глиноземистого цемента зависит и от его минерального

состава: тем выше, чем больше в нем глинозема и чем меньше кремнезема, магнезии и др примесей. Высокоупорный глиноземистый цемент характеризуется следующим составом:

По данным бетоны на глиноземистом цементе с шамотом в виде мелкого и крупного заполнителя можно применять при $T\ 1200-1300\ C^0$, а бетоны высокоогнеупорными хромитами – $1400-1600\ C^0$.

Смешанные вяжущие вещества

В последнее время все больше используют смешением различных «чистых» вяжущих друг с другом и некоторыми добавками веществ. Это позволяет получить композиции со специальными свойствами.

Смешивая портландцемент или глиноземистый цемент с высокопрочным или строительным гипсом и высокоосновным гидроалюминатом в точно установленных соотношениях (по массе), получают водонепроницаемый расширяющий цемент (ВРЦ). Разработан также и расширяющий портландцемент , получаемый измельчением смеси портландцементного клинкера, высокоглиноземистого шлака, двуводного гипса, гидравлической добавки (а именно, пуццолановая добавка: трепел, опока, диатомит, активные вулканические породы , глины , обожженные при $600-700\ C$, активные золы). Быстрый рост прочности, обусловленный наличием полуводного гипса, и способность твердеть во влажных условиях , подобно гидравлическим цементам.

Преимущество Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие
Как известно, смеси гипсовых вяжущие с портландцементом в период твердения характеризуются неустойчивостью. При затворении водой смесь интенсивно твердеет, но через 1-3 месяца, происходит падение прочности и даже разрушение. В результате образования трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция из высокоосновных алюминатов кальция, содержащихся в портландцементе, и сульфата кальция.

Заманчивая возможность, если сочетать гипсовые материалы с портландцементом в любых соотношениях и получая при этом, вяжущие твердеющие без разрушительных деформаций с быстрым ростом прочности смеси. И так, было установлено, если вводить в смесь (гипсовые вяжущие и портландцемент) надлежащее количество пуццолановых добавок (гидравлических) , содержащих кремнезем в активной форме, то достигается полная их стабильность и рост прочности при длительном твердении в воздушной или водной среде без разрушительных деформаций. При твердении вяжущих из смеси гипса и портландцемента и пуццолановой добавки роль последней сводится к снижению концентрации гидроксидов кальция в водной среде до уровня, при котором нарушаются условия стабильного существования высокоосновных гидроалюминатов кальция и создаются предпосылки к переходу их в более устойчивые низкоосновные.

Состав : полуводный гипс 75..50%

Портландцемент 15...25%

Пуццолановая добавка активностью не менее $200\ мг/г$ 10...25 %

Вместо портландцемента целесообразнее применять пуццолановый портландцемент или шлакопортландцемент. Если имеются гранулированные доменные шлаки, тогда изготавливают гипсошлакоцементные вяжущие (ГШЦВ), содержащие: полуводного гипса или ангидрита 60-40%, кислого доменного шлака 30- 50% и 5-8 % портландцемента. Основная роль портландцемента сводится к щелочной активизации вяжущих свойств шлаков. При повышенной основности доменных шлаков возникает необходимость ввода в ГШЦВ также пуццолановых добавок (10-15%) для снижения концентрации гидрооксида кальция до безопасных значений.

Тема №2

Способы огнезащиты

Конструктивные способы огнезащиты включают в себя как *традиционные методы* с использованием бетона, кирпича, штукатурок, так и методы, основанные на использовании крупноразмерных листовых, плитных и рулонных конструкций и теплоизоляционных материалов, а также внедрение разного рода конструктивных решений: увеличение площади поперечного сечения элементов, создание теплозащитных слоев (экранов) на поверхности конструкций, устройство огнестойких преград, для замедления прогрева элементов конструкции, сохранение их несущей способности при пожаре, исключение термического разложения, воспламенения и горения материалов, предотвращение распространения огня.

Для огнезащиты конструкций конструктивными способами используют тяжелые и легкие бетоны, глиняный и силикатный кирпич, цементно-песчаные штукатурки.

Из крупноразмерных листовых и плитных материалов - гипсокартонные и гипсоволокнистые листы, а из теплоизоляционных – минеральные плиты в сочетании с др. конструктивными элементами.

Все приведенные способы не только участвуют в огнезащите конструкций, но и обеспечивают несущую способность сооружений.

Однако использование традиционных способов огнезащиты конструкций связано трудоемкими опалубочными, арматурными работами малой производительностью. Применение бетона, кирпича, штукатурки утяжеляет каркасы зданий, увеличивает нагрузки на фундаменты. Применение данного способа разумно в условиях агрессивной среды.

Использование крупноразмерных листовых, плитных и рулонных материалов дает возможность повышать эффективность строительного производства, выполнять работы без ведения так называемых мокрых процессов.

Обетонирование

Один из конструктивных способов, заключенный в увеличении площади сечения бетонных элементов, а также увеличение до требуемой толщины защитного слоя конструкций (железобетонных, армоцементных, металлических). Применение данного способа для конструкций на открытом

воздухе, а при реконструкции- для усиления самой конструкции при одновременном переводе здания в категорию с более высокой степенью огнестойкости.

Бетон- один из долговечных материалов и применяется для сооружений , подвергающихся динамическому воздействию. Для огнезащиты бетонных и железобетонных конструкций целесообразно использовать бетоны той же марки, что и в основной конструкции. Для огнезащиты металлических конструкций – тяжелые бетоны (плотность, которых- 2200-2500 кг\м), так и бетоны средней и пониженной плотности. К пониженным относятся керамзитбетон, гипсобетон, бетоны с легкими пористыми заполнителями (керамзитом, перлитом, вермикулитом, шлаковой пемзой, гранулированным шлаком).

Жаростойкие бетоны средней плотности (900-1100 кг\м) дана в СНиП 1.03.04-84.

Для огнезащиты используют обмазки из жаростойкого бетона.

Эффективными пористыми заполнителями – керамзит, вспученный вермикулит перлит. Также используют смешанный заполнитель: керамзит фракция 5-10 мм в качестве крупного, а вермикулит 06,-5 мм в качестве мелкого заполнителя. Использование смешанного заполнителя для снижения плотности бетона до 600 кг\м при удовлетворительной прочности.

С целью придания жаростойкости цементному камню в состав портландцементы вводят тонкомолотые добавки : SiO , Al O , в количестве до 30 % от массы цемента. Также зола-унос ТЭЦ, бой диатомового кирпича, шамот, цемянка.

К легким жаростойким бетонам на пористом заполнителе , относится теплоизоляционный жаростойкий торкрет-масс на основе вермикулита. Подобные составы наносятся прогрессивным способом полусухим или мокрым торкретированием. В зависимости от соотношения компонентов и режима торкретирования торкрет-бетоны имеют среднюю плотность от 300-900 кг\м , теплопроводность от 0,07 до 0,17 Вт\мК , предел прочности на сжатие от 0,3 до 2,5 МПа, а на изгиб от 0,2 до 1,5 МПа.

Пример : Вяжущий (глиноземистый цемент)-38 %, неупрочненный вспученный вермикулит- 365, керамзитовый песок -26%.

Торкрет-цемент данной рецептуры имеет предел прочности на сжатие 0,72 МПа, на изгиб – 0,63 МПа при жаростойкости 1100С.

Конструирование и выполнение огнезащиты строительных конструкций способом обетонирования должны соответствовать требованиям СНиП2ю03ю01-84 и СНиП 2.03.04-84. Обетонирование стальных конструкций может осуществляться как нанесением на поверхность слоя бетона, так и заключения стальных стержней из прокатных профилей в монолитную бетонную или железобетонную оболочку.

Огневые испытания бетонов.

Испытаниям подвергались плиты из керамзитобетона -74 мм, поризованного песчаного бетона 102 мм и бетона на трепельном заполнителе- 121,5 мм. Внутри плит на различном расстоянии от обогреваемой поверхности были

установлены датчики температур. При огневых испытаниях на обогреваемую поверхность воздействовала газовая среда температурой, изменяющегося во времени по стандартному режиму:

Где, T температура газовой среды, C_0 начальная температура, C , t время огневого воздействия, мин.

Датчики расположены были на глубине 20 мм, фиксируют быстрый подъем температуры в первые минуты огневого воздействия. Также наблюдаются характерные полки в окрестности 100 $^{\circ}C$ - участки постоянной или очень медленно повышающей температуры. Следовательно в глубине плит температура продолжительного времени остается постоянной. Длина «полок» достигает для плит:

Керамзитобетон 74 мм- 45 мин.

Бетон с на трепельном заполнителе 121,5 мм- 80 мин.

Поризованный бетон 102 мм -105 мин.

Наличие отмеченных «полок» на кривых прогрева плит из огнезащитных бетонов свидетельствуют о протекании сложных теплообменных процессов при огневом воздействии, приводящих к повышению огнезащитной эффективности.

К числу традиционных средств огнезащиты относятся цементно - песчаные штукатурки. Их применяют для облицовки металлоконструкций (колонн, ригелей, балок, связей и узлов сопряжений)., расположенных как в помещении так и на открытом воздухе. Такое средство огнезащиты достаточно стойко по отношению к агрессивной среде, к динамическим и механическим воздействиям.

В состав цементно –песчаной штукатурки входят вяжущие и заполнителя. Вяжущие это портландцемент марки не ниже М400, а в качестве заполнителя – песок в соотношении 1: 4,5 . Приготовление и способ нанесения механизирован.

Работы по нанесению включают ряд этапов: подготовка поверхности под штукатурку, установка арматурных сеток и маяков, нанесение штукатурного слоя, разравнивание его по маякам.

Штукатурный слой не является одновременно антикоррозионной защитой при эксплуатации металлоконструкций в агрессивной среде, поэтому необходимо предусматривать из защиту от коррозии в соответствии со СНиП 2.03.11-85

Нанесение раствора методом торкретирования или набрызга, полусухое торкретирование обеспечивает нанесение штукатурного слоя любой толщины, при набрызге толщина одного слоя не более 15 мм. В случае , когда требуется нанести методом набрызга покрытие толщиной свыше 15 мм , применяют оштукатуривание защищаемой поверхности слоями толщиной по 10 -15 мм.

Поверхности металлических конструкций должны быть очищены от грязи , ржавчины, пыли, масел , краски. Используют скребки металлические щетки, затем волосяные щетки или сжатым воздухом. Если не удастся

очистить поверхность, применяют пескоструйную обработку (песок – крупность частиц 1 мм). Поверхность конструкций необходимо смачивать водой для увеличения сцепления слоя с основанием. Защитный штукатурный слой для замкнутых сечений, а также любых сечений не более 200 мм армируется стальной плетеной одинарной сеткой. Стальные колонны и ригели сечением 100х100 мм и менее, связи из уголкового стали сечением менее 150х150 мм и стальные конструкции, не подверженные при эксплуатации воздействию динамических нагрузок, защищают неармированной штукатуркой.

Для армирования штукатурного слоя сплошных и сквозных колонн, выполненных из швеллеров и уголков, максимальным размером сечения не более 500 мм используют одинарную сетку марки Р№10-1,2, устанавливаемую по несущему арматурному каркасу. При расстоянии между элементами сечений более 500 мм дополнительно устанавливают с шагом 600 мм гнутые уголки, воспринимающие давление 0,01 МПа от наносимого раствора. Арматурные сетки в местах прикрепления к стенам закрепляют дюбелями.

Облицовка из кирпича

Кирпичная кладка рекомендуется для облицовки конструкций, находящихся как на открытом воздухе, так и в помещениях, при требуемых пределах огнестойкости 150 мин и более. Поскольку кладка стойкая к агрессивной среде и механическим воздействиям, она используется при производстве зданий, их реконструкций и усилении несущих конструкций. Кирпичную облицовку используют для вертикальных металлических конструкций (колонн, стоек). Главная особенность этого способа, что облицовка после пожара не теряет огнезащитных свойств и может использоваться повторно с незначительной доработкой. Руководствуются СНиП 11-22-81. Облицовка из кирпича не является антикоррозионной защитой металлоконструкций. Поэтому применяют защиту от коррозии в соответствии со СНиП 2,03,11-85.

Для облицовки применяют: кирпич и камни керамические, кирпич и камни керамические лицевые, кирпич и камни силикатные. Марка кирпича не ниже 76. Раствор цементно-песчаный марки не ниже М50, в котором в качестве вяжущего служит портландцемент, шлакопортландцемент или быстротвердеющий портландцемент марки не ниже М400.

В целях сохранения огнезащитных свойств кирпичной кладки ее армируют профилями класса А-1, или А-1!, а также проволокой обыкновенной арматурной холоднотянутой класса В-1.

Листовые, плитные и рулонные облицовки или экраны.

Это один из конструктивных способов огнезащиты, который находит все более широкое применение.

Преимущество этого способа в том, что плитные и рулонные материалы можно применять для облицовки конструкций вновь возводимых

зданий после пуска основного производства, а при реконструкции здания вести огнезащитные работы без остановки производственных процессов. Кроме того, возможен демонтаж огнезащиты этого типа при выполнении работ по усилению несущих конструкций и при нанесении антикоррозионных покрытий на металлические конструкции. Внутренние полости можно использовать между облицовкой и защищаемой конструкцией для монтажа различных коммуникаций. Применение данного способа огнезащиты позволяет избежать мокрых процессов при ее монтаже, что дает возможность вести работы при разных температурах окружающей среды. (Таблица).

Основными средствами данного типа огнезащиты являются гипсокартонные (ГКЛ) и гипсоволокнистые (ГВЛ) листы. Они состоят из слоя гипса плотностью 800-1150 кг/м³, покрытого с обеих сторон картоном толщиной 0,5-0,7 мм. ГВЛ армированы стекловолокном, и применять их целесообразно, когда предъявляются повышенные требования к внешнему виду несущей конструкции.

Для наружных облицовок ГКЛ толщина листа не менее 14 мм.

В состав перлитофосфогелиевых плит входят перлит, жидкое стекло, ортофосфорная кислота, гидрофобизирующие добавки.

К числу наиболее эффективных для применения в огнезащитных конструкций следует отнести плиты на основе вспученного вермикулита – наиболее термостойкого из видов легких заполнителей -и одного из минеральных вяжущих. Причем, вермикулитовые плиты на цементе можно использовать для наружных огнезащитных облицовок.

Различные варианты огнезащиты колонн с использованием перлитовых плит алюминиевых профилированных листов.

Для защиты стальных колонн – профилированный оцинкованный стальной лист и минераловатные полужесткие плиты.

Известна конструкция огнезащиты, выполненная в виде двухслойных панелей, состоящих из облицовочных листов и теплоизоляции.

В Англии разработана объемная огнезащита металлоконструкций, выполненная в виде швеллерообразных скорлупок, которые стыкуются между собой по принципу паз-шип.

В случаях, когда огнезащита выполняется из плитных материалов, которые могут быть использованы и как, отделочные, крепление последних производится традиционным методом. К защищаемой поверхности крепят арматурную сетку. Плиты устанавливают на цементно-песчаном растворе и соединяют между собой и арматурным каркасом при помощи плоских и круглых штырей.

При огневых испытаниях перегородок с обшивкой из ГВЛ толщиной 10 мм на 13 мин в листе появлялись сквозные трещины со стороны, обращенной к огню. Разрушение листов происходило через 20 мин от начала огневого воздействия. При испытании перегородок из цементно-стружечных плит толщиной 10 мм сквозные трещины образовались к 15 минуте от воздействия. В результате испытаний определены следующие значения

пределов огнестойкости перегородок с двусторонними обшивками из:

- гипсокартонных листов толщиной 14 мм на металлическом каркасе – 42 мин

- гипсоволокнистых листов толщиной 10 мм на метал каркасе- 24 мин

То же на деревянном каркасе -28 мин

- цементно-стружечных плит толщиной 10 мм на метал каркасе-18 мин

- то же на деревянном - 24 мин

Облегченные штукатурки и покрытия на минеральных вяжущих

В последнее время для огнезащиты строительных конструкций вместо обычной цементно-песчаной штукатурки все чаще применяют облегченные штукатурки и покрытия на минеральных вяжущих. Эти материалы обладают повышенной огнезащитной эффективностью при существенно меньшей массе, поэтому незначительно увеличивают нагрузку на фундамент зданий.

В состав огнезащитных облегченных штукатурок входят пористые и волокнистые заполнители. В качестве пористых применяют перлитовый песок (плотность 100 кг\м при крупности 2,5 мм), веримкулит (применяется в смеси с перлитовым песком или керамзитовым гравием, размер зерна 2,5мм , плотность 150 кг\м). из волокнистых используют минеральную вату температурой плавления не ниже 1200 С и хризолитовый асбест VI сорта. Минеральную вату вводят в смесь в виде гранул 6-8мм.

В качестве вяжущих используют портландцемент и быстротвердеющий портландцемент марок не ниже 444, а также гипс, растворимое стекло. Выбор вяжущего зависит от влажностного режима работы защищаемой конструкции. Смеси на жидком стекле, извести и гипсе используют для штукатурок в помещениях, где влажность не более 60 %. Смеси на портландцементе в условиях любой влажности, за исключением случаев открытого попадания влаги на поверхность покрытия. Смесь на основе быстротвердеющем портландцементе считается наиболее эффективной. Для улучшения удобоукладываемости штукатурной смеси, приготовленной на основе портландцементе, применяют пластификаторы (сульфитно-дрожжевую бражку, мылонафт) в количестве 0,5 %. Для замедления схватывания составов при их приготовлении в воду вводят кератиновый и известково-клеевой замедлители, буру, фосфат калия до 2 %. Для равномерного отверждения составов добавляю кремнефтористый натрий.

Соотношение компонентов огнезащитных облегченных штукатурок обеспечивают различия по физико-механическим характеристикам. Таблица (СЛАЙД).

Составы отличаются по плотности, теплопроводности, прочности при сжатии.

Анализ результатов физико-механических и теплофизических испытаний штукатурок на легких и пористых заполнителях дает возможность заключить, что в интервале их плотностей от 350 до 1000 кг\м изменение теплопроводности λ может быть представлена прямолинейной зависимостью, а прочностных характеристик – параболическими

зависимостями.

При нанесении штукатурки на вертикальные и потолочные поверхности применяют армирующие металлические сетки. Сетку выбирают в зависимости от толщины огнезащитного покрытия. Сетку устанавливают на расстоянии 5, 10 или 15 мм от защищаемой поверхности металла. При двухслойной штукатурке армирующую сетку накладывают на поверхность внутреннего подготовительного слоя и замоноличивают в материал упрочненного наружного слоя. Объемную сетку Рабитца, сетку из просеченного и растянутого листов накладывают непосредственно на защищаемую поверхность. В качестве армирующих элементов штукатурного слоя используют Г-образные шпильки из проволоки (3-4 мм), прикрепляемые к поверхности защищаемой через каждые 200 мм одна от другой. Расстояние от концов шпилек до защищаемой поверхности составляет 10 -15 мм. Концы шпилек, смежные с углами защищаемой конструкции, выступают за кромку на расстояние около 10 мм. Использование этих крепежных элементов повышает надежность и долговечность покрытия, однако увеличивает трудоемкость и стоимость, и сроков строительства.

Огнезащитные штукатурки не являются антикоррозионными, поэтому металлические поверхности перед покрытием защищают антикоррозионным составом.

Штукатурки не отвечают эстетическим требованиям поэтому не могут быть нанесены на конструкции сложной конфигурации.

В качестве вяжущего облегченных огнезащитных покрытий наиболее широко применяют жидкое стекло, обладающее способностью при высоких температурах реагировать с кремнеземом, различными силикатами др. окислами заполнителей с образованием жаростойких соединений. Жидкое стекло одно из наиболее перспективных и доступных вяжущих для изготовления составов высокой прочности при низкой их плотности (200-300 кг\м³). Используя различное по химическому составу и модульности растворимое стекло, изменяя концентрацию его раствора и соотношение между стеклом и материалом выполняющим роль заполнителя, изменяя тем самым условия твердения вводя различные добавки, получают разнообразные материалы обладающие высокой сопротивляемостью к тепловым воздействиям.

Огнезащитные материалы на основе жидкого стекла имеют высокую адгезию ко многим материалам. Однако вследствие высокой плотности структуры эти покрытия отличаются повышенной хрупкостью и значительной усадкой при увлажнении и высушивании. Для них свойственна высокощелочная реакция, что является причиной разрушения грунтовых составов и отслаивания покрытия от металла. Таблица 2.18 СЛАЙД

В качестве отвердителя растворимого стекла используют нефелиновый шлам, феррохромовые и феррованадиевые шлаки, являющиеся антипиреном. Нефелиновый антипирен – мелкодисперсный порошок серовато-белого цвета, практически не растворимый в воде. Добавки глинозема, шамота,

магнезита, молотого доменного шлака повышают огнеупорность снижает усадку огнезащитного состава. Использование микросфер обеспечивает высокие теплофизические характеристики покрытия. Тонкомолотые отходы фосфатных наполнителей огнеупорностью 1600 -2000 С, обладающие высокой химической активностью, не только повышают огнезащитные свойства, но и ускоряют твердение составов.

В последнее время для получения облегченных огнезащитных покрытий все шире применяют фосфатные вяжущие.

Пример. ОФП состоит из асбеста, жидкого стекла и его отвердителя-нефелинового антипирена. Это покрытие обеспечивает предел огнестойкости до 180 мин при толщине огнезащитного слоя 50 мм. Принцип напыления заключается в распушке асбеста, создании аэросмеси материалов и нанесении, механизированным способом на поверхность металлоконструкций. ОФП-ММ обладает высокими огнезащитными, теплофизическими эксплуатационными свойствами: низкой теплопроводностью, небольшой плотностью, хорошей эластичностью, устойчивостью к вибрации и долговечностью. Огнезащитный слой не растрескивается и не разрушается при воздействии огня. Покрытие не требует послойной сушки и Мб нанесено как на холодную, так и на горячую поверхность за один прием.

Также изменением составляющих получают различные покрытия, и так на основе ОФП-ММ при замене асбеста на гранулированное минеральное волокно в том же количестве получают ОФП-МВ покрытие. Свойства остаются такие же , но только еще при более низкой плотности.

Рецептура составов	ОФП-ММ и ОФП-ВМ	
-растворимое стекло (плотностью 1,2 г\см)	40 %	40%
-нефелиновый шлак	7	10%
-асбест III-V сортов	53	-
-гранулированная минеральная вата	-	50%

Огнезащитные составы ОФП выпускают в виде двух компонентов, приготовленных в заводских условия. Первый растворимое стекло калиевое или натриевое с модулем 2,6-2,8. На строительной площадке его разбавляют горячей водой 80С при постоянном перемешивании 3 мин до плотности 1,2 г\см, если холодной водой 10 мин. Фильтруют через сито №5. Другой компонент- сухую смесь гранулированной минеральной ваты (или асбеста) с нефелиновым шлаком – поставляют централизованно. Рабочий состав на площадке готовят в установке.

Вспучивающиеся покрытия

ВП занимают особое место в ряде огнезащитных покрытий из за высокой огнезащитной эффективности, в сочетании с широкими возможностями использования механизированными методами нанесения составов на поверхность обуславливает повышенный интерес к ним. Они наносятся тонким слоем на покрытие и выполняют в процессе эксплуатации функции лакокрасочного декоративно – отделочного материала. При действии высоких температур покрытие вспучивается, многократно увеличиваясь в

объеме с образованием пористого слоя, обладающего хорошими теплоизоляционными свойствами.

Данные покрытия многокомпонентные системы, состоящие из связующего антипирена и пенообразователей- вспучивающих добавок. В качестве связующих в основном используют полимеры, проявляющие склонности к реакциям циклизации, конденсации, сшивания и образования нелетучих карбонизированных продуктов: аминокальдегидные полимеры, латексы на основе сополимеров винилиденхлорида винилхлоридом, галоидированные синтетические каучуки, эпоксидные полимеры, полиуретаны. Кроме того, применяют комбинированные связующие , состоящие из полимера и минерального вяжущего (жидкое стекло).

Компоненты, обуславливающие вспучивающие и огнезащитные свойства покрытий, подразделяются на группы.

Классификация по продуктам разложения покрытия

1. Вещества, разлагающиеся в интервале 100-205 С с образованием кислот. Это неорганические соли фосфорной и борной кислот (ортофосфат аммония, полифосфаты аммония, бура) и фосфорорганические вещества 9фосфаты мочевины или меламина, фосфакрилат, полифосфориламид).
2. Вещества разлагающиеся с выделением паров воды или негорючих газов (полисахариды): крахмал, декстрин, пентаэритрит и его гомологи, стереоизомерные гекситы – манит, сорбит).
3. Синергиты. К ним относятся мочевины, меламин, дициандамид, гуанидин, мелем. Известно также применение сульфогуанидина ароматических сульфамидов, 5-амино-2-нитробензойной кислоты, сульфатов аминокислот, производных триамина и др.
4. Галогенсодержащие вещества типа хлорпарафина, совола, трихлорэтидфосфата; галогенсодержащие полимеры и сополимеры оказывают пластифицирующее действие и являются источниками галоидоводородов, которые способствуют как вспениванию покрытий, так и огнезащите конструкций.

При создании вспучивающегося покрытия в его состав вводят, кроме перечисленных выше компонентов , наполнители, красители и технологические добавки.

В качестве антипиренов для аминокислот наиболее эффективны – орто и полифосфаты аммония в сочетании с газообразующими добавками- мочевиной, меламином, дициандамидом, а также с порошкообразными карбамидными или меламинаформальдегидными смолами. Общее содержание антипиренов, газообразователей и др добавок во вспучивающихся покрытиях составляет 60-70% без учета разбавителя. К коксуемым добавкам относятся крахмал, декстрин, сахароза, пентаэритрит, которые при нагревании под действием кислотного катализатора легко деградируются ,а также жаростойкие наполнители и стабилизаторы вспененного слоя.

При использовании растворимых орто- и полифосфатов аммония в водоразвешиваемых связующих возникает необходимость регулирования рН

пленкообразующих компонентов для предотвращения их коагуляции или преждевременного старения. С этой целью вводят загустители типа карбоксиметилцеллюлозы, декстрина, казеина либо амины типа тетраметиленамина, гексаметилентетрамина. Однако такие составы обладают непродолжительным сроком хранения. В связи с этим актуальным является создание растворимых или частично растворимых полифосфатов аммония, отличающийся высоким содержанием фосфора, пониженной растворимостью, позволяющей использовать его как в вододисперсионных системах, так и в красках на органических растворителях.

Волокнистые наполнители вводят не только для загущения красок, с тем чтобы наносить их более толстым слоем на металл конструкций для защиты от прогрева. В основном их используют как стабилизаторы вспененного слоя. Являясь неориентированными в размягчающемся при нагреве связующем, они движутся вслед за вспучивающимися слоями и застывают в виде сложнопереплетенного каркаса в затвердеющей пене. Когда же при длительном воздействии температур начинается процесс усадки, выгорания и озоления вспененного слоя, каркас, спекаясь и оплавляясь, замедляет этот процесс, обеспечивая тем самым теплоизолирующие свойства покрытия, гарантирующие повышение предела огнестойкости конструкций.

При создании вспучивающихся покрытий используют термически расширяющиеся графиты (ТРГ). В отличие от природных вспучивающихся перлитов и вермикулитов они являются соединениями, полученными из природных графитов, что позволяет в зависимости от технологии обработки варьировать их свойствами по температурным интервалам разложения и объему вспучивания. Способность графитов природного происхождения, обладающих совершенной кристаллической структурой, образовывать такие соединения обусловлена слоистой структурой кристаллов и слабой энергией межплоскостной связи.

Делокализация электронов углеродных атомов в структуре базисных плоскостей кристаллов создает возможность участия этих атомов в реакциях с «гостевыми» атомами и молекулами. В зависимости от природы реагентов это могут быть реакции восстановления, окисления или присоединения. Известны, например, соединения внедрения графита с атомами щелочных металлов, в которых группы углеродных атомов отнимают электроны у атомов металла и отрицательно заряжаются. Напротив, в соединениях с неорганическими кислотами (серной, азотной, соляной) образуются солеподобные соединения, в которых углеродные атомы заряжаются положительно и становятся катионными (например, C^+). Такое соединение, называемое бисульфатом графита, после прокаливании при 500-1000 °С расширяется в объеме (вспучивается), так как выделившиеся при пиролизе газы раздвигают пакеты плоскостей.

Бисульфаты графита могут быть получены из природных графитов различных марок: литейного, смазочного малозольного и тигельного. Сущность метода сводится к обработке графитов при нормальной

температуре раствором бихромата натрия в концентрированной серной кислоте, отмывке полученного соединения водой с целью удаления избытка окислительного раствора и сушке отмытого продукта. Соль Cr (VI) используется как окислитель для перевода электронейтрального углерода в катион. При этом шестивалентный хром восстанавливается в трехвалентный. В этой реакции серная кислота играет двойную роль: создает кислую среду и образует сульфат-анион.

Типичным вспучивающимся составом на органическом (полимерном) связующем можно считать состав ВПМ-2. Содержание компонентов состава в ТАБЛИЦЕ. Также состав ВМП-2, в котором вместо мелема введен бисульфат графита. Также в таблице приведены составы на основе вермикулита, перлита. Огнезащитные покрытия на основе вермикулита (они занимают промежуточное положение между минеральными вяжущими, содержащими воду и вспучивающимися на органическом связующем). В результате были созданы огнестойкие композиции включающиеся в себя вермикулитовый концентрат руды, регидратированный и дегидратированный вспученный вермикулит. В качестве вяжущего в них использовалось жидкое стекло (SiO_2 -30,5%, NaO -11,29%). Обладают высокой огнестойкостью при толщине слоя 8-12 мм – 45-60 мин. НО. Трудно наносятся на поверхность. Они достаточно хрупкие, при высокой влажности -95 %, набухают, постепенно разрушаются, отслаиваются. Оголенные участки подвергаются действию коррозии.

Все это предопределило необходимость изыскания таких добавок, чтобы устранить указанные недостатки.

Физико-механические и огнезащитные свойства покрытий можно улучшить введением армирующего волокнистого заполнителя (распушенный асбест, стеклоткань, стекловолокно, минеральная вата, каолиновое и базальтовое волокна), мочевино-формальдегидные смолы, окиси цинка, дициандиамида, кремнефтористого натрия.

-волокнистый заполнитель – улучшение прочности и технологические свойства наносимой массы.

-Мочевино-формальдегидная смола –улучшение укладываемости и адгезии.

- дициандиамид- повышение прочности при огневом воздействии, лучше вспучиваемость и огнестойкость

-окись цинка- повышает атмосферостойкость, применение при возрастании влажности.

-кремнефтористый натрий- нарастание прочности покрытия, что позволяет наносить его более толстым слоем за один раз (8-10мм).

Добавки перечисленные улучшают свойства покрытия не только в процессе эксплуатации, но и при огневом воздействии. Испытания стальных пластин с огнезащитным покрытием показали, что при возрастании температуры со 100 до 600 °C в первые 10-15 мин огневого воздействия на покрытие наблюдается медленный рост температуры защищаемого металла, а вспучивание достигает максимального значения (в 4-5 раз больше исходной

толщины) за счет интенсивного газовыделения при разложении смолы и жидкого стекла, а также при дегидратации вермикулита.

Образующаяся пористая структура имеет низкую теплопроводность благодаря наличию в слое жидкого стекла вспучившихся зерен концентрата вермикулитовой руды.

Повышение температуры выше 700 С приводит к оседанию на 15-30 % и более быстрому прогреву в результате выгорания органической части покрытия и образования пористой структуры расплава стекла. При этом процесс дегидратации вермикулита приближается к завершению.

Дальнейший рост температуры до 800С и выше приводит к образованию пористой структуры, состоящей из расплава стекла, добавок и вермикулита. В этот период полностью завершается процесс дегидратации вермикулита и наблюдается быстрый прогрев защищенной пластины до критической температуры т.е. свои функции покрытие полностью исчерпывает.

СОСТАВ : вермикулитовая руда- 14%

Вермикулит регидратированный-2,8 %

Вермикулит дегидратированный-0,9 %

Распушенный асбест 4 сорта-1,6%

Жидкое стекло натриевое с модулем 2,8 - 40 %

М-Ф смола 10 %

Окись цинка-2,7

Дициандиамид- 7,5%

Огнестойкость стальной колонны защищенной покрытием 47 мин.

Огнезащитная способность вспучивающихся покрытий на стальных листах и колоннах проверялась в огневой печах и может применена для металлических конструкций в промышленном и гражданском строительстве.

Композиционная (комбинированная)огнезащита

Таблица 2.27 СЛАЙД. Преимущества и недостатки применяемых способов огнезащиты строительных конструкций

Данный вид огнезащиты представляет собой оптимальное сочетание слоев из наиболее эффективных плитных материалов с разлагающимися и (или) вспучивающимися покрытиями, плитных или листовых материалов с волокнистой или пористой теплоизоляцией. В состав композиционной огнезащиты в определенных случаях вводят стальные прослойки, выполняющие, как конструкционную роль так и роль экранов для защиты от теплового излучения.

Композиционная защита может отличаться в каждом конкретном случае структурой и составом , так как в настоящее время широкая номенклатура выпускаемых составов и материалов на рынке.

В качестве рациональных вариантов можно предложить следующие комбинации:

1. сочетание термостойких волокнистых плит с разлагающимися покрытиями на минеральных вяжущих

2. сочетание термостойких волокнистых материалов различной плотности со вспучивающимися покрытием
3. . сочетание волокнистых теплоизоляционных материалов с гипсоволокнистыми или гипсокартонными плитами
4. сочетание термостойких волокнистых материалов с вермикулитовыми плитами
5. сочетание кирпичной кладки с базальтоволокнистыми или минеральными матами.

Принцип композиционности удачно реализован в конструкции композиционной огнезащиты из термостойких несгораемых базальтоволокнистых плит ПНТБ(ТУ 576940-034-5042022414-96) и фосфатного покрытия ЭСМА.

В течение 180 мин огневого воздействия по стандартному режиму прогрев стали до критической температуры 500 С не был достигнут. Согласно п. 6.5.3 НПБ 236-97 данный вид композиционной огнезащиты отнесен к первой группе огнезащитной эффективности. В испытании при монотонном росте температуры среды в огневой камере печи (до 1090С к концу третьего часа) температура стальной колонны, достигнув после 80 мин от начала огневого воздействия 90 С, в дальнейшем очень медленно приближалась к уровню 100 С, так и не преодолев его до конца огневого воздействия.

Таким образом, при правильном выборе соотношения между толщинами слоев композиционной огнезащиты удастся в полной мере реализовать сильный физический эффект продолжительной стабилизации температуры защищаемой конструкции на уровне, не превышающем 100 С. При этом толщина и масса слоев данной огнезащиты существенно меньше соответствующих значений в вариантах простой огнезащиты. Данный тип огнезащиты позволяет устранить недостатки и усилить достоинства других способов.

Основные преимущества комбинированной огнезащиты:

- снижение массы (например, в 5 раз по отношению к огнезащите фосфатными покрытиями)
- Уменьшение габаритных размеров конструкций (до 2 раз по сравнению с огнезащитой минераловатными плитами, кирпичной кладкой)
- повышение прочности и жесткости слоистого композиционного пакета.
- снижение паропроницаемости огнезащиты в исходном состоянии
- повышение вибростойкости и долговечности огнезащиты за счет механического крепления к конструкции
- улучшение декоративных и гигиенических качеств огнезащиты
- повышение технологичности и скорости монтажа огнезащиты на объекте.

Тема 3

Эффективность огнезащиты деревянных конструкций.

Древесина, является традиционным сгораемым материалом. В условиях пожара незащищенные деревянные конструкции способствуют

распространению огня. Поэтому к деревянным конструкциям предъявляют требования не только по пределам огнестойкости, но и по пределам распространения огня, которые должны быть ограничены.

Причиной обрушения несущих конструкций из древесины является обугливание значительной части сечения. Действующая нагрузка воспринимается необугленной частью сечения, а несущая способность конструкции во времени уменьшается за счет убыли сечения. Скорость обугливания древесины сохраняется примерно постоянной в течение всего периода теплового воздействия. Зависимость глубины обугливания от времени теплового воздействия имеет практически линейный характер. Это обстоятельство служит основой для прогнозирования огнестойкости конструкций из древесины.

Предел огнестойкости конструкций из древесины определяют временем, за которое несущая способность сечения уменьшается за счет обугливания и прогрева до действующей нагрузки. На скорость обугливания древесины оказывает влияние ее плотность, влажность, условия притока воздуха и температурный режим огневого воздействия. Скорость обугливания определяют из опытов по глубине обгорания элементов древесины с достаточно большой площадью и простой формой сечения. Для элементов с минимальным размером сечения более 120 мм, изготовленных из воздушно-сухой цельной древесины хвойных пород, скорость обугливания принимается равной 8 мм/мин и изготовленных из клееной древесины 0,7 мм/мин. Для элементов, размер сечения где менее 120 мм, скорость обугливания может быть принята 0,1 мм/мин. Скорость обугливания красного кедра- 0,8 мм/мин, мягких пород-0,67 мм/мин, твердых- 0,5 мм/мин. Пропитка антипиреном только задерживает момент воспламенения, а на скорость обугливания не влияет. При применении защитных облицовок и покрытий режим прогрева становится более мягким, уменьшает градиент температур за фронтом обугливания.

Вследствие обугливания происходит изменение геометрических характеристик сечения элемента. Через 10-15 мин после начала обугливания наблюдается заметное округление углов сечения. Радиус округления пропорционален глубине обугливания сечения.

Вслед за фронтом обугливания располагается прогретый слой, температура в котором меняется по гиперболическому закону от 100 °C во фронте обугливания до начальной температуры на глубине 40-55 мм. При стандартном режиме прогретый слой формируется за первые 15 мин и глубина его составляет 40- 55 мм. После этого прогретый слой с продвижением фронта обугливания поступательно перемещается. Его глубина при этом увеличивается незначительно и через 1-1,5 ч составляет 50-55 мм.

Огневые испытания несущих деревянных конструкций массивного сечения показали их высокую сопротивляемость действию огня. Предел огнестойкости деревянных балок составляет 45-60 мин. Предел огнестойкости клееных колонн прямоугольного сечения размером 190*300

мм без огнезащиты, при нагрузке 2,3кН равен 0,75 ч. При увеличении нагрузки происходит пропорциональное снижение предела огнестойкости свободно опертых деревянных конструкций.

Использование пропиточных составов, лакокрасочных покрытий и вспучивающихся составов практически не отражается на пределе огнестойкости этих конструкций.

Использование методов конструктивной огнезащиты позволяет предупредить преждевременное разрушение деревянных конструкций.

Одним из выходов, увеличение сечения деревянных элементов для повышения огнестойкости, но это увеличивает расход древесины.

Применение огнезащитных облицовок из листовых и плитных материалов (ГКЛ, цементно-стружечные, асбестоцементные плиты). При толщине облицовок 10-14 мм огнестойкость конструкций возрастает до 15-20 мин.

Одним из направлений по снижению расхода древесины в строительстве является разработка клефанерных конструкций- балок рационального сечения со стенками из плоской и волнистой фанеры, а также стеновых панелей и плит покрытий с обшивками из фанеры и ДВП.

Тема 4

Огнезащита деревянных конструкций

Огнезащита методом пропитки

Речь пойдет о древесине, о ее свойствах, поведении во время пожара, преимуществах перед другими конструкциями и минусах, если таковые есть.

Древесина, широко применяется в строительстве, наряду с известными достоинствами, выгодно отличающими ее от других материалов, обладает такими существенными недостатками, как повышенная воспламеняемость и горючесть. В условиях пожара незащищенные деревянные конструкции способствуют распространению огня. Эти особенности и обуславливают специфику подхода к огнезащите ДК, требующую тщательного рассмотрения.

Температура воспламенения продуктов разложения большинства пород деревьев находится в пределах 270-300 С, а температура самовоспламенения - в пределах 330-470 С. Следует также учесть, что длительный нагрев в связи с возможностью образования пирофорного угля делает опасной для незащищенной древесины температуру 130 С.

Продолжительное действие источника нагрева и наличие условий для аккумуляции теплоты резко снижают температуру самовоспламенения древесины. При нагревании древесины до температуры 110 С, из нее удаляется влага, а при 130 С и выше происходит дальнейшее разложение. Процесс разложения вначале идет медленно, а с повышением температуры ускоряется. Разложение сопровождается выделением теплоты, поэтому при наличии условий для ее аккумуляции уже при температуре 130 С может начаться процесс самонагрева, который может закончиться

самовоспламенением. Известны случаи самонагрева опилок при достижении $T-110^{\circ}\text{C}$, а также загорания концов балок, заделанных в стенах вблизи дымоходов. Загорание деревянных конструкций в результате продолжительного облучения нагретой поверхностью обмуровки котла. (Котельная).

Повышенная воспламеняемость и горючесть древесины обусловлены выделением большого количества горючих газов при термическом разложении ее основных компонентов (целлюлозы, полиоз и лигнина). Процесс термического разложения включает в себя 4 стадии.

1. Сушка и декарбоксилирование древесины
2. Распад полиоз ($T-265^{\circ}\text{C}$), сопровождается выделением CO , CH_4 метана, и низкомолекулярных углеводородов, способных воспламеняться.
3. Активный распад соответствует максимальной скорости разложения целлюлозы при $T-310^{\circ}\text{C}$. На распад полиоз и целлюлозы накладывается распад лигнина. Эта стадия завершается при $T-360^{\circ}\text{C}$ и характеризуется образованием основного количества летучих продуктов (55% от массы образца). При этом создаются условия для устойчивого пламенного горения.
4. Стадия формирования структуры угля. Экзотермический процесс ($T-480^{\circ}\text{C}$), соответствует фазе беспламенного горения.

Выбор средств огнезащиты ДК осуществляется с учетом рассмотренных особенностей ее поведения при высокотемпературном нагреве в условиях пожара.

Для конструктивной огнезащиты ДК, принцип действия которой заключается в предотвращении их нагрева до T начала выхода горючих продуктов термического разложения., пригодны средства, рассмотренные на предыдущих лекциях. Наибольшее распространение получила пропитка антипиреном- это химический способ огнезащиты. Способ огнезащиты путем пропитки основан на введение в ее массу антипиренов – соединений, разлагающихся под действием теплоты и подавляющих пламенное горение или тление.

Для огнезащиты применяют следующие пропитки:

- диффузионный (А)
- панельный (Г)
- прогрев-холодная ванна (Д)
- вакуум-давление-вакуум (Е)
- нанесение на поверхность (Б)
- вымачивание (В)

Пропитка под давлением (с расходом сухой соли не менее 75 кг на 1 м древесины) заключается в обработке древесины в специальных камерах высокорастворимыми антипиренами. Это дает возможность получить тонкие и плотные огнезащитные оболочки на поверхности конструктивных элементов.

Пропитка методом горяче - холодных ванн (с расходом сухой соли не менее 50 кг на 1 м древесины) состоит в попеременной обработке древесины горячими и холодными растворами антипиренов. При нахождении древесины в горячем растворе происходит удаление из ее пор воздуха и водяных паров. При последующем охлаждении в порах древесины образуется разрежение, что позволяет проникать в них огнезащитному раствору.

Диффузионная пропитка предусматривает обработку древесины антипиреном в условиях последовательного изменения давления в автоклаве. Разработано несколько режимов диффузионной пропитки.

Поверхностная пропитка с повышенным расходом сухой соли не менее 100 г на 1 м² древесины) состоит в многократном нанесении раствора антипирена на поверхность ДК ручным или механизированным способом.

Пропитка под давлением сопряжена с трудностями, вызванными большими габаритами и сложной формой элементов, а также сопротивлением клеевых швов и др. крепежных средств проникновению в древесину пропиточных растворов. Кроме того, для выполнения технологических операций пропитки требуется дорогостоящее оборудование. Имеющееся оборудование позволяет пропитывать лишь отдельные элементы малогабаритных конструкций, а оборудование для пропитки общепролетных конструкций практически отсутствует. Кроме того, из-за большого поглощения антипиренов под давлением происходит изменение свойств древесины (ухудшает эластичность, прочность клеевого шва), поэтому предпочтительна поверхностная пропитка, обуславливающая огнезащиту древесины за счет модификации поверхностного слоя.

Защитные пропитки бывают водо- и органорастворимые. К первым относятся соли аммония и фосфорной кислоты, соединения бора, хрома, меди, мышьяка, цинка, пентахлорофенолят натрия в сочетании с боратами, хроматами, фосфосодержащими и др. соединениями. Ко вторым, каменноугольное, антраценовое, сланцевое масла, отходы нефтяного сырья в сочетании с органическими растворителями. Гидрофобные добавки (парафин, канифоль и др) вместе с растворителем, заполняя капиллярно-сосудистую систему древесины, создают механический барьер и препятствуют проникновению влаги. В качестве растворителей применяют диоксан, ксилол, дихлорбензол, лигроин, хлороформ. Химическое взаимодействие этих пропиток с компонентами древесины повышает их стойкость к эксплуатационным воздействиям и действию огня.

С точки зрения перевода древесины в группу трудногорюемых материалов наиболее эффективен метод пропитки под давлением. Огневые испытания пропитанной антипиреном под давлением древесины в «шахтной печи» показали, что такая древесина обладает свойствами трудногорюемого материала. Однако скорость обугливания древесины, обработанной антипиренами, на 5-10% выше, чем необработанной. Защитные пропитки позволяют классифицировать древесину как трудногорюемую только при большом поглощении антипиренов (66-81 кг/м³). Пропитка антипиренами

древесных пластиков также увеличивает их сопротивление действию огня. Например, огневые испытания образцов необработанной фанеры в «огневой трубе» дают потерю массы до 80-90%, тогда как для пропитанной фанеры этот показатель уменьшается до 8%.

Отечественные антипирены: ТАБЛИЦА 2.23 СЛАЙД

Антипирен 13, или МС 1 –это смесь гидрофосфата аммония и сульфата аммония в соотношении по массе 1:1. Также входит в состав фторид натрия, защищающий от гниения древесины. При пропитке древесины 12% раствором полное поглощение составляет сухих солей 60-70% кг\м, рабочего раствора –примерно 550 л. Прочность древесины сосны в результате огнезащитной обработки снижается незначительно, за исключением сопротивления ударному изгибу, снижающемуся на 20-40%. Древесина светлых пород после обработки антипиреном 13 темнеет, а древесина дуба чернеет, Огнезащитная древесина допускает сушку, окраску, склеивание и лакировку.

Западные производители , американская ассоциация рекомендует для пропитки пиломатериалов четыре типа препаратов ТАБЛИЦА 2.24.

На графиках показаны результаты испытаний в «большой» огневой трубе, содержание антипиренов по массовой доле в образцах различно. Критериальная потеря массы не более 20 % (контроль сгорел на 85%) при поглощении солей образцом не менее 80 кг\м , что требуется для категории трудносгораемых материалов. Для получения трудновоспламеняющих материалов поглощение антипиренов должно быть уменьшено в 2 раза. Перенасыщение древесины антипиренами, когда массовая доля превышает 80 кг\м – малоэффективно.

Кислородный индекс (КИ) образцов древесины , как и потеря массы, зависит от вида антипирена. При уровне обработки, когда массовая доля составляла 80 кг\м, получены следующие значения: для древесины с

Сульфатом аммония – 36

Дигидрофосфат аммония -38

Борат натрия -33

Для непропитанной древесины КИ-20

Тетраборат натрия более эффективен в сочетании с борной кислотой, она необходим для ингибирования тления. Сочетание сульфата аммония с фосфатами диктуется снижением стоимости препарата за счет более дешевого сульфата.

Антипирены в порядке уменьшения огнезащитной способности

Компоненты препаратов комбинируются с целью получения огнезащитных свойств с учетом требований к технико-эксплуатационным характеристикам огнезащитных материалов: прочности, обрабатываемости, коррозионной агрессивности, гигроскопичности, способности склеиваться и окрашиваться.

Под эффективностью антипиренов понимается огнезащита

способность, технологические эксплуатационные свойства, но и экономические показатели и технология их применения. При построении многокомпонентных огнезащитных препаратов учитывают также защиту древесины от биоповреждений.

Применение биоогнезащитных средств открывает возможность комплексной защиты древесины. Рецептура данных составов варьируется от условий эксплуатации конструкций или к конкретному местонахождению конструкции. Препараты содержат огнезащитную и антисептическую части. Последняя может угнетать а может усиливать огнезащитное действие.

Примером таких препаратов ПББ, ХМББ, ХМХА.

ПББ – тетраборат натрия и борная кислота. Образование двухслойной защиты. Первая часть в глубинной зоне- сосредоточены соединения бора, а в предповерхностной зоне – пентохлорфенолят натрия. Из-за последнего не рекомендуется применять в помещениях.

ХМББ- дихромат натрия, медный купорос, бура 9тетраборат натрия) и борная кислота 1:1:2:8. Биозащитное действие за счет первых двух компонентов. Два слоя, в предповерхностной зоне- соединения хрома и бора, в середине- меди и бора, в глубинной – бора.

На принципе выбора устойчивых огнезащитных группировок и взаимодополняющих сочетаний получены новые препараты рецептурной формы с высокой проникающей способностью, низкой коррозирующей агрессивностью, устойчивые в условиях низкой и высокой переменной влажности. Их назначение- биоогнезащита древесины путем глубокой (глубинной) пропитки в автоклавах или ваннах. Эти препараты используют также для обработки деревянных сооружений панельным способом без обработки.

Особую группу антипиренов составляют огнезащитные препараты переменной кислотности, предназначенные для материалов, изготавливаемых горячим прессованием: ДВП, ДСтП, ДБСП. Их разработка была вызвана ограничениями, накладываемыми на использование известных препаратов для защиты древесины в связи с высокими температурами прессования и последующей термообработки.

ФМД- базовая рецептура (фосфорная к-та, карбамид и дицианамид в соотношении 1:3:1,5. Область активации состава характеризуется ярко выраженным экзотермическим пиком при T-210 °C сопровождается повышением кислотности. Данный состав удовлетворяет требованиям плитного производства, явился огнезащитным и допускает прессование при T 190-200 °C ДВП из древесных волокон, обработанных ФМД, и последующую термообработку без снижения прочности готовой продукции. Состав ФМД синтезируют из компонентов в водном растворе.

Принципиально новым явился метод синтеза препаратов в расплаве с последующим растворением продукта. И получен антипирен КМ.

КМ- продукт конденсации фосфорной кислоты и карбамида в расплаве.

Основное вещество- амидофосфат нестроого стехиометрического соотношения. Три марки: кислый, слабокислый, нейтральный. Для защиты

целлюлозных и древесных материалов на синтетических смолах (ДВСП, КВВ). Разработана модификация КМ с добавкой галогенидов.

Синтез КМ происходит в расплаве компонентов, в результате снижается возможность гидролиза исходного карбамида и образующего продукта при высокой температуре. Это позволяет снизить массовую долю органического вещества, обладающего основными свойствами, и заменить более термостойкий и менее растворимый дициамид на более доступный карбамид.

Антипирен имеет три максимума скорости терморазложения: 175, 210 и 390 С. Разложение в интервале температур 190-300 С (область интенсивного термического превращения древесинного вещества) происходит эндотермически, что положительно сказывается на снижении горючести древесных материалов.

Соств ТХЭФ для поверхностной пропитки древесины. Состав трихлорэтилфосфат 40% и четыреххлористый углерод 60%. Последний вызывает набухание целлюлозы, что ускоряет диффузию трихлорэтилфосфата в древесину. Механизм огнезащитного действия заключается в образовании при 100 С эфиров, препятствующих гидролизу древесины и образованию легко воспламеняющихся веществ. При Т более высоких происходит разложение этих эфиров с образованием свободных радикалов, ускоряющих переугливание древесины и создание теплозащитного экрана на поверхности деревянных элементов. Расход состава 600 г/м. развитие этого направления дало возможность разработать составы задерживающие распространение пламени по поверхности древесины в результате присутствия таких элементов, как фосфор, хлор или быстро улетучивающихся веществ, препятствующие процессу горения.

Огнезащита методом пропитки

Благодаря огнезащитным пропиткам достигается снижение воспламеняемости древесины, уменьшается скорость распространения пламени по конструкции деревянной. Для этого используют метод поверхностной и глубокой пропитки.

Глубокую пропитку осуществляют в автоклавах под повышенным давлением (до 1,6 МПа), и при повышенной температуре 55-60 с. В результате можно получить древесину групп Г3 и Г2. На эффективность пропитки существенное влияние оказывает порода древесины.

Порода древесины	Давление, в МПа	Продолж-ь пропитки, ч
Береза	0,8-1,0	2-6
Сосна	1,0-1,2	8-12
Дуб	1,5-1,6	15-20

Метод поверхностной пропитки в нанесении несколько раз с промежуточной сушкой определенного количества пропиточного раствора на строительные

конструкции. Важным показателем такого процесса является обеспечение необходимого расхода пропиточного состава для достижения заданного эффекта огнезащиты.

Недостаток пропиток заключается в недолговечности огнезащитного действия не более года.

Огнезащита методом нанесения огнезащитных составов на поверхность Огнезащитные краски и лаки

Одно из наиболее интенсивно развивающееся направление в области разработки составов для огнезащиты конструкций. Высокая эффективность, возможность использовать индустриальный метод нанесения обуславливает интерес к ним.

Вспучивающие составы наносят небольшим слоем, в котором при действии температуры пламени происходит сложная реакция, превращение тонкого слоя в толстый изоляционный слой. При вспучивании выделяются газы негорючие, оставляющие толстый слой углеродистой пеноизоляции, который представляет собой расплав закоксовавшихся газообразных продуктов. Эти пенистые угольные слои обладают высокими теплоизолирующими свойствами и обеспечивают эффективную защиту от огня. Легки и быстры в нанесении и образуют твердую шероховатую поверхность.

Общая рецептура составов покрытия следующая:

- Термопластичные связующие пониженной горючести в сочетании с хорошо коксуемыми пленкообразующимися веществами или добавками
- антипирены, оказывают действие кислого или щелочного катализатора
- газообразователи, усиливающие действие антипиренов
- наполнители, стабилизирующие образующийся при воздействии пламени вспененный слой покрытия
- пигменты, разбавители, ПАВы.

Огнезащитное действие красок рассматривают в свете представлений о влиянии физических и химических факторов на процесс их термических превращений. К физическим отнесены:

- теплоизоляция поверхности защищаемого материала при увеличении покрытия в объеме;
- охлаждение поверхности покрытия в результате испарения компонентов
- создание барьера между покрытием и окисляющей средой при оплавлении поверхности
- замедление диффузии горючих компонентов.

К химическим факторам: воздействие химических реагентов- ингибиторов газофазных реакций горения.

Другими словами, можно сказать так. Вспучивающий слой состоит из углеродосодержащего вещества, дигидратирующего вещества, являющегося катализатором вспенивания состава, веществ, способствующих вспениванию. При вспучивании происходит постепенное выделение газов, препятствующих развитию процессов горения. В состав вспучивающихся

красок входят фосфат аммония, вермикулит, казеин, крахмал, мочеви́на, фосфорная кислота, параформальдегид, полиамид, масло изано.

Разработано большое число составов на основе минеральных и органических связующих. На поверхность наносят тонким слоем толщиной 5-6 мм. При температуре порядка 200-500 С краска вспучивается, и образуется пористый термоизоляционный слой толщиной 3-4 см. Благодаря низкой теплопроводности пористый слой предотвращает быстрый нагрев защищаемых элементов. Он представляет собой многофазную систему из органических и неорганических компонентов. Состав наносят на поверхность 2-3 слоя. Нанесение одного слоя оказывается ненадежным из-за образования трещин в процессе вспучивания состава.

Огнезащитные составы изготавливают на основе

- неорганических веществ
- углеродосодержащих веществ, имеющих несколько замещаемых атомов водорода
- органических соединений amino или амидосодержащих
- галоидозамещенных веществ

Из минеральных вяжущих во вспучивающихся красках используют растворимое стекло, в виде раствора водного щелочного силиката натрия или калия. Его отверждение связано с выделением из гидросиликатов геля кремнезема, обладающего цементирующим свойством. В отвержденном состоянии он проявляет высокую стойкость к большинству минеральных и органических кислот, но разрушается в щелочах, фосфорной кислоте, недостаточно стоек в разбавленных кислотах. Повышение водостойкости растворимого стекла достигается добавками кремнефтористого натрия, портландцемента (молотый доменный шлак) с хлорным железом, алюминатом натрия с молотым доменным шлаком.

Невспучивающиеся краски в их состав входят хлорированные алкиды, гидрооксид алюминия или смесь хлорированных парафинов и оксида сурьмы. Они задерживают распространение пламени на поверхности древесины в результате присутствия в их составе таких элементов, как фосфор, хлор, азот, и быстроулетучивающихся веществ, препятствующих процессу горения.

Вспучивающиеся краски на органических вяжущих представляют собой сложные композиции, составленные по схеме.

- связующее (аминосмолы, латексы, сополимеры хлористого винила, с винилденхлоридом, бутадиена со стиролом; галоидированные каучуки; эпоксидные смолы, в смеси с аминосмолами; полиуретаны; битумыф и сополимеры)
- вспучивающиеся добавки
- углеродосодержащий наполнитель (крахмал, декстрин, желатин)
- добавки (стабилизаторы, пигменты)

Лаки и краски применяют в качестве защитных и декоративных покрытий. Широкое применение достигли в настоящее время, синтетические лакокрасочные материалы и водоэмульсионные краски на полимерном связующем.

В состав лака входят пленкообразующие вещества (связующие), тонкодисперсные неорганические или органические пигменты, растворители, наполнители, сиккативы (ускорители высыхания) и пластификаторы. Связующими в лакокрасочных материалах являются: растительные масла или олифы, лаки, водные дисперсные полимеров, водные растительных или животных клеев и жидкого стекла.

Масляные лаки – растворы продуктов совмещения растительных масел и природных или синтетических смол в органических растворителях : уайт-спирите, сольвенте-нафта, бензине, скипидаре, ксилоле.

Лаки – растворы пленкообразующих веществ в органических растворителях . В зависимости от типа пленкообразователя различают масляные, алкидные ,полиуритановые, эпоксидные, кремнеорганические лаки.

Краски выпускают в виде концентрированных (так называемых густотертые краски) или разбавленных суспензией. Для получения разбавленных до рабочей вязкости краски разводят соответствующими растворителями или олифой.

Клеевые краски представляют собой суспензию неорганических и органических пигментов в водных растворах пленкообразующих веществ: эфиров целлюлозы, поливинилового спирта, крахмала, казеина, клеев животного происхождения.

Масляные – суспензия неорганических пигментов и наполнителей в олифах, изготовленных из растительных масел.

Эмалевые краски- суспензии высокодисперсных пигментов в лаках. По типу пленкообразующих веществ подразделяются на масляные, алкидные (глафталевые и пентафталевые), эпоксидные , кремнийорганические, нитроцеллюлозные, полиакриловые.

Эмульсионные (водоэмульсионные) – суспензии пигментов в синтетических латексах. Наиболее широко распространены краски этого типа на основе латексов гомо- и сополимеров винилацетата (поливинилацетатные эмульсионные краски), сополимеров акрилатов (полиакрилатные эмульсионные краски).

Современные составы на рынке

название	состав	Область применения	свойства	Технология	Срок испол
Негорин-КДО Краска	Водная дисперсия пленкообразующих веществ и спецдобавок	Внутренние и наружные работы. Горючие (гипсоволокнистые листы, деревянные конструкции и негорючие поверхности	1 группа огнезащитной эффективности при расходе 350 г\м	Поверхности очистить. Нанесение 2-3	10 лет

		(штукатурка, бетон, кирпич		слоя с сушкой 3 часа при T 20 C	
Нетогонь –Д Краска	Водо или органорастворимую вспучивающую	Внутренние работы, вынесение на открытый воздух дополнительно обработать атмосферостойкой покрывной краской ПФ-115, Водакрил, Темахлор.	1 группа при толщине и0,5 мм при расходе 0,9 кг\м	Чистая сухая поверхность, межслойная выдержка 5-6 ч	
Негорин лак	Раствор Акриловый сополимер в органическом растворителе.	Внутренние работы, деревянные покрытия	1 группа 350 г\м 2-3 слоя	Чистая сухая	10 лет
Нортекс – лак -огнезащита	Гомогенная система	Защита Деревянных покрытий внутри сооружений и от биологического разрушения грибов	1 группа при расходе 180 г\м-деревесина, ДСП-300 г\м	Чистая сухая, 2-3 слоя 6 ч время сушки при T 20 c	8 лет
ОЗК-45Д	Водно-дисперсионная	Деревянные под навесом , внутренние работы , неагрессивная среда	1 группа 300-350 г\м	2 слоя , сушка 5 ч	5 лет
Нортовская интерьерная	Водно-дисперсионная	Декоративная для деревянных и каменных покрытий, против грибковая	1 группа 120 г\м ,	30 мин между слоями	10 лет с от

Применение красок позволяет перевести древесину в группу трудногорючих материалов. Средняя потеря массы образцов древесины, обработанных составом ОФП-9, после огневого испытания составляет 4,4 - 6,2 %. Задержка воспламенения древесины составляет 5-6 мин (применение невспучивающихся красок замедляет воспламенение на 3-5 мин) .

При эксплуатации красок (ВПД-ГОСТ 25190-82) в условиях повышенной влажности используют комплексный состав: противокоррозионный грунт- вспучивающаяся краска- влагозащитный лак (декор дополнительно) Огневые испытания показали , что температура воспламенения 250 C на поверхности балок достигает через 10 мин после начала огневого воздействия, защищает также от распространения огня.

Огнезащитные обмазки

Применимы из –за дешевизны и доступности материалов для их изготовления. Это в принципе штукатурные смеси, в которых вместо песка используют легкие наполнители: асбест, гранулированные шлаки, перлит, вермикулит. В качестве вяжущего в подобных смесях применяют цемент, гипс, известь, жидкое стекло или их композиции.

Стр 124 Пожарная опасность Снижение пропитками обмазками Огнезащита металлических конструкций, с использованием плитных и рулонных материалов.

Листовые, плитные и рулонные облицовки или экраны.

Это один из конструктивных способов огнезащиты, который находит все более широкое применение.

Преимущество этого способа в том, что плитные и рулонные материалы можно применять для облицовки конструкций вновь возводимых зданий после пуска основного производства, а при реконструкции здания вести огнезащитные работы без остановки производственных процессов. Кроме того, возможен демонтаж огнезащиты этого типа при выполнении работ по усилению несущих конструкций и при нанесении антикоррозионных покрытий на металлические конструкции. Внутренние полости можно использовать между облицовкой и защищаемой конструкцией для монтажа различных коммуникаций. Применение данного способа огнезащиты позволяет избежать мокрых процессов при ее монтаже, что дает возможность вести работы при разных температурах окружающей среды. (Таблица).

Основными средствами данного типа огнезащиты являются гипсокартонные (ГКЛ) и гипсоволокнистые (ГВЛ) листы. Они состоят из слоя гипса плотностью 800-1150 кг/м³, покрытого с обеих сторон картоном толщиной 0,5-0,7 мм. ГВЛ армированы стекловолокном, и применять их целесообразно, когда предъявляются повышенные требования к внешнему виду несущей конструкции.

Для наружных облицовок ГКЛ толщина листа не менее 14 мм.

В состав перлитофосфогелиевых плит входят перлит, жидкое стекло, ортофосфорная кислота, гидрофобизирующие добавки.

К числу наиболее эффективных для применения в огнезащитных конструкций следует отнести плиты на основе вспученного вермикулита – наиболее термостойкого из видов легких заполнителей -и одного из минеральных вяжущих. Причем, вермикулитовые плиты на цементе можно использовать для наружных огнезащитных облицовок.

СЛАЙД

Техническая х-ка цементно-вермикулитовых изделий

СЛАЙД

Техническая х-ка вермикулитовых плит на основе жидкого стекла

Рассмотрим примеры конструктивного исполнения огнезащиты из плитных материалов. Так, для огнезащиты были применены гипсокартонные листы. Для крепления ГКЛ к защищаемой конструкции между полками двутавров в поперечном направлении привариваются стальные пластины 40*30 мм на расстоянии 500 мм одна от другой, к которым контактной точечной сваркой с шагом 250 мм по высоте привариваются штыри из гвоздей 70*3 мм с выпуском 50 мм. С наружной стороны полок двутавров привариваются сваркой штыри по три в ряд с шагом между рядами 500 мм. ГКЛ крепятся к защищаемой поверхности в 2-3 слоя. Первый накладывается на штыри, которые после этого загибаются. Стыки между листами

оклеиваются огнестойкой тканью. Второй и третий слой ГКЛ приклеивается к предыдущему при помощи клея ПМП с последующей обклейкой углов огнестойкой тканью. Стыки ГКЛ разных слоев располагаются вразбежку во избежание образования сквозных щелей. Огнестойкость стальных конструкций при защите двумя слоями ГКЛ общей толщиной 24, 28, 32 мм соответственно равна 100, 120, 132 мин.

Разработан проект огнезащиты стальных двутавров с применением перлитофосфогелевые плиты марки 225 размером 1000*500 мм, толщиной 50 мм. Плиты крепят к конструкции при помощи шпилек и клея. Шпильки изготавливают из стальной проволоки (Д-5 мм), приваривают к плоскостям полков на глубину 30 мм. Если высота двутавров больше 1000 мм, то шпильки устанавливают на уголках размером 75*50*5 мм, которые крепят к ребрам жесткости параллельно полкам двутавра. После накалывания плит на шпильки последние загибают. Крепления плит к наружным плоскостям полков и между собой осуществляется при помощи клея.

Состав компонентов клея :

- быстротвердеющий портландцемент марки 400-85%

- эмульсия поливинилацетата (ПВА)-15%

- вода техническая 50 %от общей массы цемента и ПВА

С наружной стороны конструкции, облицованные перлитофосфогелевыми плитами, оклеивают стеклохолстом, пропитанным полимерным клеем.

Огнестойкость стальных конструкций , защищенные перлитофосфогелевыми плитами толщиной 50 мм, после отверждения полимерацетатного клея (через 3 суток) составляет 150 мин.

Различные варианты огнезащиты сквозных стальных колонн с использованием перлитовых плит алюминиевых профилированных листов. Перлитовые плиты марки 250 размером 300*300*50 мм соединяют между собой и с колоннами при помощи стальных пластин и проволоки, привязываемой к арматурной сетке. Плиты устанавливают в два ряда на раме из уголков, приваренных к колонне. С наружной стороны перлитовые плиты облицовывают профилированным алюминиевым листом, который крепят к уголкам при помощи самонарезающих винтов.

Для защиты стальных колонн – профилированный оцинкованный стальной лист и минераловатные полужесткие плиты. Для крепления стального листа и установки минераловатных плит к колоннам в поперечном направлении приваривают гнутые уголки 50*50*2,5 мм через 2 м по высоте. По угловым стыкам стальных листов накладывают уголки 50*30*2,5 мм, которые крепятся к листам комбинированными заклепками.

Известна конструкция огнезащиты , выполненная в виде двухслойных панелей, состоящих из облицовочных листов и теплоизоляции. Панели на одной из граней имеют четверть или выпуски наружного листа , а к панелям, расположенным вдоль полков, при помощи болтов крепятся специальные планки с двумя петлями. При монтаже торцевые панели навешивают на штыри Г-образной формы, привариваемые к защищаемым конструкциям, а

остальные панели крепят к торцевым при помощи самонарезающих винтов.

В Англии разработана объемная огнезащита металлоконструкций, выполненная в виде швеллерообразных скорлупок, которые стыкуются между собой по принципу паз-шип. На внутренней поверхности этих элементов при помощи болтов за одну из полок крепят уголки или другие Г-образные элементы, а во вторые полки уголков ввинчивают распорные болты, при помощи которых осуществляется крепление скорлупок к защищаемой конструкции и соединение их между собой.

В случаях, когда огнезащита выполняется из плитных материалов, которые могут быть использованы и как, отделочные, крепление последних производится традиционным методом. К защищаемой поверхности крепят арматурную сетку. Плиты устанавливают на цементно-песчаном растворе и соединяют между собой и арматурным каркасом при помощи плоских и круглых штырей, встраиваемые в отверстия плит. Штыри привязывают к арматурному каркасу проволокой.

При огневых испытаниях в огневой печи на моделях стальных колонн из двутавра №20 высотой 1750 мм с двумя вариантами конструктивного исполнения огнезащиты из ГВЛ толщиной 10 мм. В качестве критерия оценки огнезащитной способности ГВЛ принималось время нагрева защищаемой конструкции до критической температуры 500 С.

По первому варианту огнезащиту выполняли следующим способом: колонну оклеивали по периметру слоем ГВЛ с помощью полимерцементного клея и одним слоем стеклоткани.

Второй вариант . На полки двутавра приваривали шпильки диаметром 10 мм, на которые затем устанавливали ГВЛ внутреннего слоя. Два слоя ГВЛ, расположенных вдоль стенки двутавра устанавливали на штыри Д-6мм. Внутренний слой огнезащиты обернули по винтовой линии стеклотканью. Листы наружного слоя приклеили к стеклоткани полимерцементным клеем. Снаружи огнезащитную облицовку также оклеили одним слоем стеклоткани. Швы в стыках между листами заделали шпаклевкой на полимерцементном клее. Влажность ГВЛ составляла 10,6 % по массе.

В ходе испытания наблюдалась усадка и деформация ГВЛ, в результате чего стыки плит раскрывались, а стеклоткань разрывалась. Критическая температура 500 С на металле защищаемой конструкции была достигнута.

-для первого варианта огнезащиты – через 46 мин от начала огневого воздействия

-для второго –через 68 мин

Из огнезащитных рулонных материалов интерес представляет асбоволокнит. Его получают путем расщепления асбеста в воде и некоторых неорганических растворителях на отдельные волокна диаметром до 260 А и длиной 10 мкм. Суспензию асбеста и минеральных наполнителей в присутствии ПАВ сушат. При удалении воды происходит структурирование асбестовой матрицы без изменения первоначального объема. При использовании асбоволокнита для огнезащиты стальных конструкции им обертывают конструктивный элемент. Обертывание может выполняться

методом навивки или последовательного приклеивания полос к рулонному материалу с одной стороны, или с нескольких на длину конструкции (колонны, ригели). При стыковании полос рулонного материала ширина полосы нахлестки принимается не менее 50 мм (36).

Тема 6

Облегченные штукатурки и покрытия на минеральных вяжущих

В последнее время для огнезащиты строительных конструкций вместо обычной цементно-песчаной штукатурки все чаще применяют облегченные штукатурки и покрытия на минеральных вяжущих. Эти материалы обладают повышенной огнезащитной эффективностью при существенно меньшей массе, поэтому незначительно увеличивают нагрузку на фундамент зданий.

В состав огнезащитных облегченных штукатурок входят пористые и волокнистые заполнители. В качестве пористых применяют перлитовый песок (плотность 100 кг\м при крупности 2,5 мм), веримкулит (применяется в смеси с перлитовым песком или керамзитовым гравием, размер зерна 2,5мм , плотность 150 кг\м). из волокнистых используют минеральную вату температурой плавления не ниже 1200 С и хризолитовый асбест VI сорта. Минеральную вату вводят в смесь в виде гранул 6-8мм.

В качестве вяжущих используют портландцемент и быстротвердеющий портландцемент марок не ниже 444, а также гипс, растворимое стекло. Выбор вяжущего зависит от влажностного режима работы защищаемой конструкции. Смеси на жидком стекле, извести и гипсе используют для штукатурок в помещениях, где влажность не более 60 %. Смеси на портландцементе в условиях любой влажности, за исключением случаев открытого попадания влаги на поверхность покрытия. Смесь на основе быстротвердеющем портландцементе считается наиболее эффективной. Для улучшения удобоукладываемости штукатурной смеси, приготовленной на основе портландцементе, применяют пластификаторы (сульфитно-дрожжевую бражку, мылонафт) в количестве 0,5 %. Для замедления схватывания составов при их приготовлении в воду вводят кератиновый и известково-клеевой замедлители, буру, фосфат калия до 2 %. Для равномерного отверждения составов добавляю кремнефтористый натрий.

Соотношение компонентов огнезащитных облегченных штукатурок обеспечивают различия по физико-механическим характеристикам. Таблица (СЛАЙД).

Составы отличаются по плотности, теплопроводности, прочности при сжатии.

Анализ результатов физико-механических и теплофизических испытаний штукатурок на легких и пористых заполнителях дает возможность заключить, что в интервале их плотностей от 350 до 1000 кг\м изменение теплопроводности λ может быть представлена прямолинейной зависимостью, а прочностных характеристик – параболическими зависимостями.

При нанесении штукатурки на вертикальные и потолочные

поверхности применяют армирующие металлические сетки. Сетку выбирают в зависимости от толщины огнезащитного покрытия. Сетку устанавливают на расстоянии 5, 10 или 15 мм от защищаемой поверхности металла. При двухслойной штукатурке армирующую сетку накладывают на поверхность внутреннего подготовительного слоя и замоноличивают в материал упрочненного наружного слоя. Объемную сетку Рабитца, сетку из просеченного и растянутого листов накладывают непосредственно на защищаемую поверхность. В качестве армирующих элементов штукатурного слоя используют Г-образные шпильки из проволоки (3-4 мм), прикрепляемые к поверхности защищаемой через каждые 200 мм одна от другой. Расстояние от концов шпилек до защищаемой поверхности составляет 10 -15 мм. Концы шпилек, смежные с углами защищаемой конструкции, выступают за кромку на расстояние около 10 мм. Использование этих крепежных элементов повышает надежность и долговечность покрытия, однако увеличивает трудоемкость и стоимость, и сроков строительства.

Огнезащитные штукатурки не являются антикоррозионными, поэтому металлические поверхности перед покрытием защищают антикоррозионным составом.

Штукатурки не отвечают эстетическим требованиям поэтому не могут быть нанесены на конструкции сложной конфигурации.

В качестве вяжущего облегченных огнезащитных покрытий наиболее широко применяют жидкое стекло, обладающее способностью при высоких температурах реагировать с кремнеземом, различными силикатами др. окислами заполнителей с образованием жаростойких соединений. Жидкое стекло одно из наиболее перспективных и доступных вяжущих для изготовления составов высокой прочности при низкой их плотности (200-300 кг\м³). Используя различное по химическому составу и модульности растворимое стекло, изменяя концентрацию его раствора и соотношение между стеклом и материалом выполняющим роль заполнителя, изменяя тем самым условия твердения вводя различные добавки, получают разнообразные материалы обладающие высокой сопротивляемостью к тепловым воздействиям.

Огнезащитные материалы на основе жидкого стекла имеют высокую адгезию ко многим материалам. Однако вследствие высокой плотности структуры эти покрытия отличаются повышенной хрупкостью и значительной усадкой при увлажнении и высушивании. Для них свойственна высокощелочная реакция, что является причиной разрушения грунтовых составов и отслаивания покрытия от металла. Таблица 2.18 СЛАЙД

В качестве отвердителя растворимого стекла используют нефелиновый шлам, феррохромовые и феррованадиевые шлаки, являющиеся антипиреном. Нефелиновый антипирен – мелкодисперсный порошок серовато-белого цвета, практически не растворимый в воде. Добавки глинозема, шамота, магнезита, молотого доменного шлака повышают огнеупорность снижает усадку огнезащитного состава. Использование микросфер обеспечивает

высокие теплофизические характеристики покрытия. Тонкомолотые отходы фосфатных наполнителей огнеупорностью 1600 -2000 С, обладающие высокой химической активностью, не только повышают огнезащитные свойства, но и ускоряют твердение составов.

В последнее время для получения облегченных огнезащитных покрытий все шире применяют фосфатные вяжущие.

Фосфатные вяжущие

Фосфатными вяжущими называют все соединения содержащие фосфаты. Это гетерогенные системы на основе фосфорных кислот и соединений, образующих при взаимодействии с ними кислые соли. Также относятся продукты взаимодействия фосфорнокислых растворов с окисными или силикатными составами, в которых твердый компонент растворился не полностью. Кроме того, в качестве фосфатных вяжущих применяют стеклообразные и кристаллообразные соединения фосфора, вводимые в состав материалов в твердом состоянии (так называемое «сухое» связующее). Особую группу составляют гомогенные растворы фосфатов различной концентрации (фосфатные связующие), а также фосфорных кислот.

Наиболее широко принятой характеристикой состава фосфорных вяжущих является мольное или весовое отношение P_2O_5 / Me_2O , однако при этом необходимо указывать общую концентрацию растворенных веществ или содержание H_2O .

Под термином «отвердевание» в технологии фосфатных материалов обычно понимают процессы, приводящие к появлению у изделия определенных свойств: водостойкости, прочности, минимальной способности к выделению летучих продуктов.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 и ее металлофосфатные соединения (фосфатные связующие) являются основными и необходимыми продуктами для производства фосфатных материалов, формирующихся на основе кислотно-основного взаимодействия. В этом классе связующих фосфорная кислота (затворитель) характеризуется наиболее интересными свойствами в силу особенностей электронного строения фосфора, входящего в ее состав. И его способности образовывать неорганические полимерные структуры.

Процессы, обуславливающие твердение фосфатных масс, сложны, индивидуальны для каждого состава и еще мало изучены. На ход процесса решающее влияние оказывают основность веществ, входящих в цементный порошок, кислотность, жидкость затворения, температура. Способность фосфатных вяжущих образовывать устойчивую композиционную связь между отдельными составляющими материала регулируется применением окисных соединений ряда основности, изменением концентрации ортофосфорной кислоты нагревом до температур, обеспечивающих формирование керамикоподобных фаз, не подверженных гидратации. Активность фосфорной кислоты по отношению к некоторым окислам выражается следующим рядом (по возрастанию активности)

При создании строительных материалов в фосфатных композициях

редко используют чистые окислы. Как правило, применяют минеральное сырье (шлаки, золы, глины) сложного химического состава. Вяжущие свойства в составе «окисел - фосфорная кислота» регулируют изменением в составе цемента содержания того или иного продукта, имея в виду, что основные окислы могут вступать в бурное взаимодействие с кислотой и мешать нормальному протеканию процессов структурообразования, а наличие в составе материала менее активных компонентов требует нагревания.

В производстве часто вместо фосфорной кислоты используют ее растворы (фосфатные вяжущие), получаемые нейтрализацией HPO_3 солями аммония, магния, кальция, цинка. Формирование фосфатных вяжущих, в которых в качестве затворителя применяют фосфатные связующие, обусловлено не только процессами взаимодействия компонентов смеси, но и кристаллизацией цементирующих продуктов из раствора. Скорость протекания этих двух процессов зависит от состава цемента, наполнителя, фосфатного раствора.

Можно подобрать составы в системе «наполнитель- фосфатное связующее», в которых цементный камень будет формироваться только за счет процесса поликонденсации, вызванного нагревом и пересыщением раствора вследствие удаления влаги. Это обеспечивает фосфатным связующим определенные преимущества перед фосфорной кислотой, поскольку они уже в исходном состоянии обладают клеящими свойствами и способностью к пленкообразованию.

Родоначальником значительного числа фосфатных связующих явились алюмофосфатные связующие, представляющие собой метастабильные растворы фосфатов алюминия. Их синтез сводится к растворению в ортофосфорной кислоте 65%-ной концентрации требуемого количества гидроокиси алюминия. Готовое связующее представляет собой сиропообразный прозрачный раствор.

Имеются положительные результаты по использованию различных отходов в технологии производства материалов на фосфатных связующих, особенно производства стеновых, теплоизоляционных и огнеупорных изделий. Причем в большинстве случаев рассматривается возможность применения минеральных отходов в композиции с ортофосфорной кислотой или фосфатными связующими, синтезированными из термической HPO_3 на более доступную шламовую фосфорную кислоту, получаемую при сжигании фосфорных шламов – отходов электротермического производства желтого фосфора.

Шламовая кислота отличается от термической содержанием недоокисленных форм фосфора, а также соединений кальция, железа, алюминия, кремния, органических веществ и твердых минеральных примесей.

Присутствие указанных соединений и примесей практически исключает применение шламовой кислоты в производстве удобрений, кормовых фосфатов и моющих средств. Последнее обстоятельство и явилось

обоснованием к постановке исследований по изучению шламовой фосфорной кислоты как сырья для производства фосфатных связующих. При этом принималась во внимание перспектива расширения переработки фосфатных шламов на кислоту, причем не только первичных, с высоким содержанием фосфора (50-70%), но и бедных фосфорсодержащих шламов. Таких как котельное молоко, кубовый остаток и известковый шлам. Данную шламовую кислоту получали из установок по сжиганию фосфорного шлама Джабульского (Казахстан). Кислота непрозрачная, темно- серого цвета, за счет содержания в ней примесей органических соединений, окислов железа и взвешенных тонкодисперсных частиц фосфорсодержащих минералов. Плотность – 1,538 г\см, концентрация по Н РО - 73,8%. Содержание взвешенных частиц может колебаться в широких пределах (от 0,1 до 7% по массе).

С учетом того что из всех фосфатных связующих наиболее широкое применение находит алюмохромфосфатное связующее (АХФС), его промышленное производство было основано с использованием шламовой кислоты. Синтез АХФС осуществляется известным способом - путем растворения при нагревании сначала технического хромового ангидрида, а затем гидрата окиси алюминия марки ГД-О в 65 % -ной ортофосфорной кислоте (плотность 1,475 г\см) с последующим восстановлением шестивалентного хрома до трехвалентного формалином.

Исходные материалы были взяты в количествах, обеспечивающих получение раствора алюмохромфосфатного связующего с мольным отношением $P O \backslash (Al O + Cr O) = 2,3$. При этом использовали исходную шламовую кислоту с примесями взвешенных частиц и отфильтрованную. Для сравнительных испытаний была изготовлена порция АХФС на основе стандартной термической фосфорной кислоты (ГОСТ 10678-43). Таблица 2.11 стр 52.

Как видно из таблицы, связующие из шламовой кислоты по всем показателям практически не отличаются от АХФС, полученного на основе стандартной термической Н РО . Изготовленное на шламовой кислоте АХФС по своим адгезионным свойствам и стабильности этих свойств во времени практически равноценно АХФС, полученному на основе стандартной термической кислоты.

Пример. ОФП состоит из асбеста, жидкого стекла и его отвердителя-нефелинового антипирена. Это покрытие обеспечивает предел огнестойкости до 180 мин при толщине огнезащитного слоя 50 мм. Принцип напыления заключается в распушке асбеста, создании аэросмеси материалов и нанесении, механизированным способом на поверхность металлоконструкций. ОФП-ММ обладает высокими огнезащитными, теплофизическими эксплуатационными свойствами: низкой теплопроводностью, небольшой плотностью, хорошей эластичностью, устойчивостью к вибрации и долговечностью. Огнезащитный слой не растрескивается и не разрушается при воздействии огня. Покрытие не требует послойной сушки и может быть нанесено как на холодную, так и на

горячую поверхность за один прием.

Также изменением составляющих получают различные покрытия, и так на основе ОФП-ММ при замене асбеста на гранулированное минеральное волокно в том же количестве получают ОФП-МВ покрытие. Свойства остаются такие же, но только еще при более низкой плотности.

Рецептура составов	ОФП-ММ и ОФП-ВМ	
-растворимое стекло (плотностью 1,2 г\см)	40 %	40%
-нефелиновый шлак	7	10%
-асбест III-V сортов	53	-
-гранулированная минеральная вата	-	50%

Огнезащитные составы ОФП выпускают в виде двух компонентов, приготовленных в заводских условиях. Первый растворимое стекло калиевое или натриевое с модулем 2,6-2,8. На строительной площадке его разбавляют горячей водой 80С при постоянном перемешивании 3 мин до плотности 1,2 г\см, если холодной водой 10 мин. Фильтруют через сито №5. Другой компонент- сухую смесь гранулированной минеральной ваты (или асбеста) с нефелиновым шлаком – поставляют централизованно. Рабочий состав на площадке готовят в установке для его нанесения.

При огневых испытаниях облегченных штукатурок и покрытий на минеральных вяжущих фиксируется достаточно продолжительный эффект стабилизации температуры защищаемой конструкции на уровне, близком к 100С. Характерный вид зависимости температуры стальных колонн с покрытием на основе жидкого стекла от продолжительного нагрева по стандартному режиму в ходе огневого испытания в печи показан на рисунке 2.11. В виду того что содержание воды в огнезащитных материалах такого типа больше, чем в бетонах, физические эффекты, обусловленные выделением водяного пара при высокотемпературном нагреве огнезащиты, выполненной на основе жидкого стекла, проявляются более сильно.

Вспучивающие покрытия. Составы и их свойства, огнезащитная эффективность

ВП занимают особое место в ряде огнезащитных покрытий из за высокой огнезащитной эффективности, в сочетании с широкими возможностями использования механизированными методами нанесения составов на поверхность обуславливает повышенный интерес к ним. Они наносятся тонким слоем на покрытие и выполняют в процессе эксплуатации функции лакокрасочного декоративно – отделочного материала. При действии высоких температур покрытие вспучивается, многократно увеличиваясь в объеме с образованием пористого слоя, обладающего хорошими теплоизоляционными свойствами.

Данные покрытия многокомпонентные системы, состоящие из связующего антипирена и пенообразователей- вспучивающих добавок. В качестве связующих в основном используют полимеры, проявляющие

склонности к реакциям циклизации, конденсации, сшивания и образования нелетучих карбонизированных продуктов: аминоальдегидные полимеры, латексы на основе сополимеров винилиденхлорида винилхлоридом, галоидированные синтетические каучуки, эпоксидные полимеры, полиуретаны. Кроме того, применяют комбинированные связующие, состоящие из полимера и минерального вяжущего (жидкое стекло).

Компоненты, обуславливающие вспучивающие и огнезащитные свойства покрытий, подразделяются на группы.

Классификация по продуктам разложения покрытия

1. Вещества, разлагающиеся в интервале 100-205 С с образованием кислот. Это неорганические соли фосфорной и борной кислот (ортофосфат аммония, полифосфаты аммония, бура) и фосфорорганические вещества (фосфаты мочевины или меламина, фосфакрилат, полифосфориламид).
2. Вещества разлагающиеся с выделением паров воды или негорючих газов (полисахариды): крахмал, декстрин, пентаэритрит и его гомологи, стереоизомерные гекситы – манит, сорбит).
3. Синергиты. К ним относятся мочевины, меламин, дициандамид, гуанидин, мелем. Известно также применение сульфогуанидина ароматических сульфамидов, 5-амино-2-нитробензойной кислоты, сульфатов аминбензойной кислоты, производных триазина и др.
4. Галогенсодержащие вещества типа хлорпарафина, совола, трихлорэтидфосфата; галогенсодержащие полимеры и сополимеры оказывают пластифицирующее действие и являются источниками галогеноводородов, которые способствуют как вспениванию покрытий, так и огнезащите конструкций.

При создании вспучивающегося покрытия в его состав вводят, кроме перечисленных выше компонентов, наполнители, красители и технологические добавки.

В качестве антипиренов для аминосмола наиболее эффективны – орто и полифосфаты аммония в сочетании с газообразующими добавками – мочевиной, маламином, дициандамидом, а также с порошкообразными карбамидными или меламиноформальдегидными смолами. Общее содержание антипиренов, газообразователей и др. добавок во вспучивающихся покрытиях составляет 60-70% без учета разбавителя. К коксующимся добавкам относятся крахмал, декстрин, сахароза, дентаэритрит, которые при нагревании под действием кислотного катализатора легко деградируются, а также жаростойкие наполнители и стабилизаторы вспененного слоя.

При использовании растворимых орто- и полифосфатов аммония в водоразавляемых связующих возникает необходимость регулирования pH пленкообразующих компонентов для предотвращения их коагуляции или преждевременного старения. С этой целью вводят загустители типа карбоксиметилцеллюлозы, декстрина, казеина либо амины типа тетраметиленамина, гексаметилентетрамина. Однако такие составы обладают непродолжительным сроком хранения. В связи с этим актуальным

является создание растворимых или частично растворимых полифосфатов аммония, отличающийся высоким содержанием фосфора, пониженной растворимостью, позволяющей использовать его как в водоземulsionных системах, так и в красках на органических растворителях.

Волокнистые наполнитель вводят не только для загущения красок, с тем чтобы наносить их более толстым слоем на металл конструкций для защиты от прогрева. В основном их используют как стабилизаторы вспененного слоя. Являясь неориентированными в размягчающемся при нагреве связующем, они движутся вслед за вспучивающимися слоями и застывают в виде сложно переплетенного каркаса в затвердеющей пене. Когда же при длительном воздействии температур начинается процесс усадки, выгорания и озоления вспененного слоя, каркас, спекаясь и оплавляясь, замедляет этот процесс, обеспечивая тем самым теплоизолирующие свойства покрытия, гарантирующие повышение предела огнестойкости конструкций.

При создании вспучивающихся покрытий используют термически расширяющиеся графиты (ТРГ). В отличие от природных вспучивающихся перлитов и вермикулитов они являются соединениями, полученными из природных графитов, что позволяет в зависимости от технологии обработки варьировать их свойствами по температурным интервалам разложения и объему вспучивания. Способность графитов природного происхождения, обладающих совершенной кристаллической структурой, образовывать такие соединения обусловлена слоистой структурой кристаллов и слабой энергией межплоскостной связи.

Делокализация электронов углеродных атомов в структуре базисных плоскостей кристаллов создает возможность участия этих атомов в реакциях с «гостевыми» атомами и молекулами. В зависимости от природы реагентов это могут быть реакции восстановления, окисления или присоединения. Известны, например, соединения внедрения графита с атомами щелочных металлов, в которых группы углеродных атомов отнимают электроны у атомов металла и отрицательно заряжаются. Напротив, в соединениях с неорганическими кислотами (серной, азотной, соляной) образуются солеподобные соединения, в которых углеродные атомы заряжаются положительно и становятся катионными (например, $\text{C}^+\text{H}_2\text{SO}_4$). Такое соединение, называемое бисульфатом графита, после прокаливания при 500-1000 С расширяется в объеме (вспучивается), так как выделившиеся при пиролизе газы раздвигают пакеты плоскостей.

Бисульфаты графита могут быть получены из природных графитов различных марок: литейного, смазочного малозольного и тигельного. Сущность метода сводится к обработке графитов при нормальной температуре раствором бихромата натрия в концентрированной серной кислоте, отмывке полученного соединения водой с целью удаления избытка окислительного раствора и сушке отмытого продукта. Соль Cr (VI) используется как окислитель для перевода электронейтрального углерода в катион. При этом шестивалентный хром восстанавливается в трехвалентный.

В этой реакции серная кислота играет двойную роль: создает кислую среду и образует сульфат-анион.

Типичным вспучивающимся составом на органическом (полимерном) связующем можно считать состав ВПМ-2. Содержание компонентов состава в ТАБЛИЦЕ. Также состав ВМП-2, в котором вместо мелема введен бисульфат графита. Также в таблице приведены составы на основе вермикулита, перлита. Огнезащитные покрытия на основе вермикулита (они занимают промежуточное положение между минеральными вяжущими, содержащими воду и вспучивающимися на органическом связующем). В результате были созданы огнестойкие композиции включающие в себя вермикулитовый концентрат руды, регидратированный и дегидратированный вспученный вермикулит. В качестве вяжущего в них использовалось жидкое стекло (SiO_2 -30,5%, NaO -11,29%). Обладают высокой огнестойкостью при толщине слоя 8-12 мм – 45-60 мин. НО. Трудно наносятся на поверхность. Они достаточно хрупкие, при высокой влажности -95%, набухают, постепенно разрушаются, отслаиваются. Оголенные участки подвергаются действию коррозии.

Все это предопределило необходимость изыскания таких добавок, чтобы устранить указанные недостатки.

Физико-механические и огнезащитные свойства покрытий можно улучшить введением армирующего волокнистого заполнителя (распушенный асбест, стеклоткань, стекловолокно, минеральная вата, каолиновое и базальтовое волокна), мочевино-формальдегидные смолы, окиси цинка, дициандиамида, кремнефтористого натрия.

-волокнистый заполнитель – улучшение прочности и технологические свойства наносимой массы.

-Мочевино-формальдегидная смола –улучшение укладываемости и адгезии.

- дициандиамид- повышение прочности при огневом воздействии, лучше вспучиваемость и огнестойкость

-окись цинка- повышает атмосферостойкость, применение при возрастании влажности.

-кремнефтористый натрий- нарастание прочности покрытия, что позволяет наносить его более толстым слоем за один раз (8-10мм).

Добавки перечисленные улучшают свойства покрытия не только в процессе эксплуатации, но и при огневом воздействии. Испытания стальных пластин с огнезащитным покрытием показали, что при возрастании температуры со 100 до 600 °С в первые 10-15 мин огневого воздействия на покрытие наблюдается медленный рост температуры защищаемого металла, а вспучивание достигает максимального значения (в 4-5 раз больше исходной толщины) за счет интенсивного газовыделения при разложении смолы и жидкого стекла, а также при дегидратации вермикулита.

Образующаяся пористая структура имеет низкую теплопроводность благодаря наличию в слое жидкого стекла вспучившихся зерен концентрата вермикулитовой руды.

Повышение температуры выше 700 С приводит к оседанию на 15-30 % и более быстрому прогреву в результате выгорания органической части покрытия и образования пористой структуры расплава стекла. При этом процесс дегидратации вермикулита приближается к завершению.

Дальнейший рост температуры до 800С и выше приводит к образованию пористой структуры, состоящей из расплава стекла, добавок и вермикулита. В этот период полностью завершается процесс дегидратации вермикулита и наблюдается быстрый прогрев защищенной пластины до критической температуры т.е. свои функции покрытие полностью исчерпывает.

СОСТАВ : вермикулитовая руда- 14%

Вермикулит регидратированный-2,8 %

Вермикулит дегидратированный-0,9 %

Распушенный асбест 4 сорта-1,6%

Жидкое стекло натриевое с модулем 2,8 - 40 %

М-Ф смола 10 %

Окись цинка-2,7

Дициандиамид- 7,5%

Огнестойкость стальной колонны защищенной покрытием 47 мин.

Огнезащитная способность вспучивающихся покрытий на стальных листах и колоннах проверялась в огневой печах и может применена для металлических конструкций в промышленном и гражданском строительстве.