

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА.

В.А. Лотов, В.А. Кутугин, Н.А. Митина, В.В. Ревенко

Томский Политехнический Университет, г. Томск

ЗАО «Базальтопластик», г. Москва

Проблема огнезащиты металлических, железобетонных, деревянных строительных конструкций, а также электрических кабелей является весьма актуальной, так как при нагреве стали до температуры 500°C, она становится пластичной, в бетоне при нагреве до температуры выше 300°C происходит разложение кристаллогидратных соединений цементной матрицы, а дерево, резина, полимеры при нагреве до температуры выше 150°C, вследствие термической деструкции, выделяют воспламеняющиеся летучие вещества.

Стальные и железобетонные строительные конструкции при нагреве до указанных температур теряют прочность и несущую способность, что приводит к обрушению сооружений и тяжелым последствиям.

В настоящее время, помимо огнезащитных конструктивных мероприятий, широкое распространение получили способы защиты строительных конструкций с помощью различных красок, обмазок, паст, штукатурных растворов с органическими и неорганическими связующими. Огнезащитные составы (ОС) с органическими связующими обладают хорошей адгезией к дереву, металлам, бетону, легко наносятся на поверхность различными способами в виде пленок толщиной от 0,2 мм, обладают коэффициентом вспучивания более 50, но вместе с тем, имеют существенный недостаток. Они образуют при вспучивании весьма слабые по прочности углеродные пены, которые в условиях реального пожара, с достаточно высокими скоростями газообразных продуктов горения, срываются с защищаемой поверхности и уносятся с потоками газов, что снижает эффективность использования таких ОС.

В составах с неорганическими связующими, как правило, используется жидкое стекло, которое является типичной нанодисперсной системой и благодаря особенностям своего строения, состава и высокой дисперсности (до 50 нм) молекулярных образований твердой фазы, обладает уникальной способностью образовывать при нагреве до температур 150-450°C и более, твердую неорганическую пену с плотностью от 50 кг/м³ и высокой адгезионной прочностью к защищаемой поверхности независимо от ее природы.

Все известные ОС на основе жидкого стекла отличаются между собой видом вводимых минеральных наполнителей, многообразие которых предопределяет эмпирическое многообразие известных ОС. При разработке таких составов менее всего учитывается тот факт, что жидкое стекло весьма чувствительно к виду и количеству вводимого наполнителя или каких-либо корректирующих добавок. Эта чувствительность

проявляется в разрушении молекулярной структуры жидкого стекла при химическом или адсорбционном воздействии вводимых добавок, приводящего во времени к полной потере ОС способности к вспучиванию. Для обеспечения технологичности нанесения покрытий неорганические наполнители, как правило, вводятся в жидкое стекло в тонкодисперсном виде, обладающие большим избытком свободной поверхностной энергии. Нейтрализация этой энергии происходит за счет адсорбционного связывания воды в жидком стекле и ионного обмена, стимулирующего протекание обменных химических реакций на границе раздела фаз. По этой причине предельное количество вводимого наполнителя не должно превышать 3-7 % (мас.). При большем содержании наполнителя наблюдается разжижение смеси за счет полного разрушения структуры жидкого стекла и полная потеря способности таких смесей к вспучиванию даже непосредственно после их приготовления и подсушки. При хранении таких смесей в исходном состоянии или в виде нанесенного покрытия еще в большей степени теряется способность к вспучиванию и при термическом нагреве таких покрытий наблюдается их спекание без малейших признаков поризации.

Целью настоящего исследования является выявление способов воздействия на избыточную поверхностную энергию тонкодисперсных наполнителей с целью сохранения способности ОС к вспучиванию во времени. В качестве наполнителей использовались каолинит, базальтовая чешуя, маршаллит и суглинок, которые вводились в смесь в количестве 4, 7 и 10% (мас.) Кроме того, в состав жидкостекольной смеси для регулирования ее свойств вводились поверхностно-активное вещество (ПАВ) и загуститель смеси в количества 1-3% сверх 100%.

Смеси готовились на жидком стекле с модулем $n=3$ и плотностью 1500 кг/м^3 . Полученные смеси заливались в кольцевые формы без днищ с внутренним диаметром кольца – 45 мм и высотой бортика – 5 мм на полиэтиленовую подложку. Извлеченные из форм образцы после трехдневной подсушки на воздухе имели дискообразную форму диаметром 45 мм и объемом $6,5 \text{ см}^3$.

Вспучивание образцов определяли через 3, 7, 14 и 30 суток хранения на воздухе, в предварительно разогретой до температуры 500°C печи с выдержкой при этой температуре в течение 5 – 7 мин. Объем вспученных образцов определялся по методу вытеснения воды из сосуда при погружении образцов в воду, имеющих достаточно плотный поверхностный слой. Коэффициент вспучивания определялся по отношению объемов образцов и результаты определений представлены в табл. 1

Таблица 1

Состав смеси		Коэффициент впитывания через			
Жидкое стекло, % (мас.)	Наполнитель, % (мас.)	3 сут.	7 сут.	14 сут.	30 сут.
96	4 (каолин)	17,3	12,9	6,6	6,3
93	7 (каолин)	10,6	8,2	5,1	4,8
96	4 (маршаллит)	19,6	14,7	5,8	4,9
93	7 (маршаллит)	10,1	8,2	5,1	4,1
96	4 (суглинок)	17,5	11,5	10,8	9,2
93	7 (суглинок)	12,3	8,7	5,5	5,1
96	4 (баз. чешуя)	16,4	15,2	8,4	6,5
93	7 (баз. чешуя)	11,2	10,4	8,1	6,4
100	-	40,2	38,4	37,2	36,8

Анализ этих данных позволяет сделать вывод о том, что с увеличением количества добавок в смеси, уменьшается ее способность к впитыванию. Смеси с 10% наполнителя даже после трех суток сушки на воздухе характеризуется низкой впитываемостью ($K_{вспуч.}=3 - 5$) и поэтому дальнейшие исследования этих составов прекращены. Второй особенностью является снижение впитываемости смесей во времени, вследствие удаления свободной влаги из образцов, особенно, в первые 14 суток пребывания в воздушной среде при температуре 20 - 22°C.

На характер впитывания образцов значительное влияние оказывает дисперсность наполнителей. При добавке каолина вспененные образцы имеют практически пустотелую сферическую форму, что можно объяснить высокой дисперсностью каолина. При введении других добавок образцы приобретают после впитывания цилиндрическую форму с размерами, предопределяемыми количеством введенной добавки и сроками хранения образцов в воздушной среде.

Сравнение коэффициентов впитывания этих составов с составами, которые не содержали добавок ПАВ и загустителя, показывает, что введение этих добавок способствует увеличению впитываемости на 30 - 40%. Введение ПАВ в состав жидкостекольной смеси с дисперсными наполнителями снижает их поверхностную энергию и разрушение молекулярной структуры жидкого стекла, а введение загустителя позволяет регулировать вязкость смеси в широких пределах, что необходимо при выборе способа нанесения смесей на защищаемые поверхности. Адгезионная прочность исследованных составов к металлу, бетону и дереву хорошая и составляет 3 - 4 кг/см², а

наличие ПАВ в смеси снижает жесткость смесей при высыхании, что дает возможность нанесения их на окрашенные поверхности.

Существенным недостатком исследованных составов является образование неравномерной пористой структуры после термического вспучивания не только дискообразных образцов, но и защитных слоев, нанесенных на металлическую или бетонную поверхность толщиной 3 – 4 мм. При резком воздействии температуры на слой покрытия образуется пустотелый пузырь в виде сферического сегмента. Несмотря на то, что такие составы обладают коэффициентом вспучивания в пределах 12 – 17, отсутствие пористой структуры внутри пузыря, существенно снижает его теплозащитные свойства и прочность сцепления с защищаемой поверхностью.

Последнее явилось основанием для введения в предложенные составы структурообразующих грубодисперсных (0,5 – 2 мм.) добавок, которые при взаимодействии с жидким стеклом в процессе нагрева равномерно выделяют газообразные продукты во всем объеме поризуемого покрытия, обеспечивая тем самым равномерное вспучивание покрытия. После 30-суточного пребывания покрытий толщиной 4 мм на бетоне в воздушной среде с относительной влажностью 76%, коэффициент вспучивания, в зависимости от количества вводимых тонко- и грубодисперсного наполнителей, колеблется в пределах 6,5 – 30.

Основным критерием пригодности ОС являются результаты их огневых испытаний, которые проводились на малогабаритной шахтной электрической печи. Огнезащитный слой наносился на цементно-песчаную плитку размером (7*7*1)см. толщиной 4 мм. В центре плитки имелось отверстие диаметром 7 мм, в которое помещались ртутный термометр (0 – 500°C) и термопара для контроля прогрева. Цилиндрический канал печи диаметром 100 мм в верхней части накрывался слоем базальтового волокна толщиной 4 см., в котором имелось сквозное отверстие диаметром 5 см. Печь прогревалась до температуры 600°C, плитка с ОС помещалась на слой базальтового теплоизолятора так, чтобы ОС располагался по центру отверстия в базальтовом слое, через которое на это покрытие из печи воздействовал тепловой поток. Прогрев цементно-песчаной плитки контролировался ртутным термометром и термопарой, которые располагались в отверстии плитки и теплоизолировались от окружающей среды.

Составы с тонкодисперсными наполнителями (каолин, маршаллит, суглинок, базальтовая чешуя) толщиной 4 мм обеспечивали задержку прогрева плиток до 300°C в течение 60 мин. Эти результаты можно признать удовлетворительными, но недостаточными, и обусловлены они характером пористой структуры защитного покрытия, образующегося при вспучивании ОС.

Испытания огнезащитных составов, содержащих помимо тонкодисперсных добавок и грубодисперсные, показали результаты, представленные в табл. 2. Кроме того, в таблице 2 приведена скорость прогрева цементной плитки не покрытой огнезащитным составом. Время прогрева цементного образца до температуры 300°C составило около 20 мин, что близко к условиям реального пожара при целлюлозном горении.

Таблица 2

Время нагрева, мин	0	5	6,5	11	22	40	50	60	70	80	90	100	120	140
Температура в центре защищенной плитки, °С	25	30	40	60	70	90	103	112	120	120	122	122	126	130
Температура в центре не защищенной плитки, °С	25	145	165	225	305	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Анализ этих данных показывает, что скорость прогрева плитки меняется. В интервале температур 30 - 60°C она равна 4,3 °С/мин., в интервале 70 - 120°C – 1 °С/мин. и в интервале 120 - 130°C – 0,2 °С/мин. Переменная скорость прогрева обусловлена изменением коэффициента теплопроводности при вспучивании ОС с 1,1 до 0,07 Вт/м·К, испарением воды из плитки и частичным оплавлением пены при воздействии температуры 600°C на поверхность вспученного слоя. Коэффициент вспучивания такого состава составляет 36 – 40.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают целесообразность изготовления огнезащитных составов на основе жидкого стекла, являющегося экологически чистым веществом.