

УДК 666.949:666.767

**Е. И. Румынская**, аспирант (БНТУ);**М. И. Кузьменков**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПО СТАЛЬНЫМ СТРОИТЕЛЬНЫМ КОНСТРУКЦИЯМ**

Дано обоснование перспективности использования фосфатных связующих для получения огнезащитных покрытий. Разработан состав огнезащитного покрытия на основе фосфатного связующего холодного отверждения и изучены его свойства. Установлена общая схема взаимодействия компонентов в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Исследована природа термохимических процессов, протекающих в покрытии при нагревании.

Justification of prospects of use of phosphatic sheaves for receiving fireproof coverings is given. The structure of a fireproof covering on the basis of a phosphatic binding cold curing is developed and its properties are studied. The general scheme of interaction in  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  system is established. The thermochemical nature of processes is investigated.

**Введение.** Одними из наименее пожарозащищенных строительных элементов являются стальные несущие конструкции. Для большинства сталей критической принята температура, равная  $500^\circ\text{C}$ , при которой предел текучести металла снижается до величины рабочих напряжений, вызванных внешней нагрузкой и собственной массой конструкции. После ее достижения происходят деформация строительных конструкций и практически мгновенное их разрушение [1].

В Республике Беларусь существует острая проблема огнезащиты металлоконструкций. В то же время отсутствуют материалы отечественного производства 1-й группы огнестойкости, способные обеспечивать при огневом воздействии до  $1100^\circ\text{C}$  теплоизоляцию несущих металлических конструкций в течение 150 мин [2].

Исходя из вышеизложенного, прикладной целью исследования явилась разработка эффективных огнезащитных покрытий для стальных конструкций 1-й группы огнестойкости с использованием сырьевых ресурсов страны.

Основными требованиями, предъявляемыми к огнезащитным составам 1-й группы огнестойкости, являются:

- термостойкость, т. е. устойчивость к мгновенному тепловому удару;
- огнестойкость – способность сохранять свои свойства при температурном воздействии до  $1100^\circ\text{C}$  на протяжении не менее 150 мин;
- способность изолировать тепловой поток огневого воздействия, при этом сохранять целостность, препятствовать разрушению защищаемого материала;
- отсутствие выделения токсичных веществ при огневом воздействии;
- хорошая адгезия к стальным конструкциям;
- технологичность – способность обеспечивать быстрый темп отверждения покрытия после его нанесения;

- атмосферостойкость;
- долговечность.

Кроме этого, покрытие должно обладать ингибирующими свойствами.

С учетом этих требований осуществлялся выбор компонентов для создания композиционного материала.

Основным и наиболее ответственным компонентом огнезащитного материала, обуславливающим его свойства, является связующее вещество. Именно связующее обеспечивает и определяет главные физико-химические и эксплуатационные свойства покрытия.

В качестве связующих в огнезащитных материалах в промышленном масштабе апробировано ряд органических и неорганических веществ [3–6]. Они, как правило, имеют как достоинства, так и недостатки. Например, вспучивающиеся покрытия на основе органических связующих технологичны, обладают высокими архитектурно-декоративными и техническими характеристиками. Однако они обеспечивают предел огнестойкости конструкций только до 1 ч, а продукты горения таких покрытий токсичны.

Огнезащитные покрытия на жидком стекле обеспечивают пределы огнестойкости до 3 ч, но они не технологичны из-за короткой продолжительности их хранения. Кроме того, они хрупкие, характеризуются низкой адгезией, недостаточной атмосферостойкостью и поэтому недолговечны. Со временем такие составы карбонизируются, что ухудшает декоративные и эксплуатационные свойства обработанных поверхностей.

Вышеуказанному комплексу требований в наибольшей мере соответствуют фосфатные связующие. Данные типы связующих обеспечивают требуемые пределы огнестойкости, так как они являются в большинстве своем тугоплавкими соединениями, не разрушаются под действием теплового потока, сохраняют свою

структуру и свойства при требуемом термическом воздействии, обладают хорошей адгезией к стальным конструкциям. Следует отметить, что составы на основе фосфатных связующих нашли широкое промышленное применение за рубежом, особенно в таких странах, как США, Китай, Япония, что подтверждается многочисленными патентами и публикациями [7–13].

Наиболее перспективными из числа фосфатных связующих для решения поставленной задачи являются те, при разложении которых будет выделяться химически связанная вода, а также другие газообразные продукты, которые в совокупности препятствуют доступу кислорода в зону горения, и тем самым способствовать выполнению своего рода огнетушащей роли.

Таким связующим, с нашей точки зрения, может быть магнийаммонийфосфатное связующее, которое можно получать с использованием промышленно выпускаемого сырья – аммофоса марки 12-52 [14], представляющего собой смесь дигидрофосфатов и гидрофосфатов аммония.

В качестве отвердителя такой связки нами предложено применять тонкодисперсный порошок, получаемый из отработанного периклазохромитового огнеупорного кирпича марки ПХЦ [15] во вращающихся цементных печах.

С учетом вышесказанного разработку огнезащитного состава проводили на основе магнийаммонийфосфатного связующего, обеспечивающего быстрое отверждение состава. В качестве сырьевых компонентов для создания связующего использовали отработанный периклазохромитовый огнеупор и аммофос. Предполагалось, что при взаимодействии выбранных сырьевых компонентов образуются двойные магнийаммонийфосфаты, которые при воздействии на них высоких температур способны разлагаться с выделением газообразных продуктов (аммиака). Они не поддерживают горение и, таким образом, блокируют очаги пожара. При дальнейшем температурном воздействии разложение аммиака на азот и водород идет с затратами энергии, что также снижает температуру пожара.

Для обеспечения хороших теплоизоляционных свойств в качестве наполнителя был использован вспученный вермикулит [16]. Вермикулит в своем составе содержит цеолитную воду, которая при температурном воздействии удаляется и, таким образом, тоже вносит свой вклад в снижение температуры горения и обеспечение термоизоляции.

Сведения о реакции взаимодействия вышесказанных сырьевых компонентов и химии

твердения магнийаммонийфосфатных связующих, приведенные в литературных источниках, немногочисленны. Можно отметить, что для таких систем характерно сложное взаимоотношение между составом, фазовым состоянием исходных компонентов и прочностью образующихся структур. Поэтому, безусловно, невозможно точно спрогнозировать условия получения вяжущего из данного техногенного сырья, а также механизм взаимодействия двойного оксида  $MgO \cdot Cr_2O_3$  с аммофосом.

Резюмируя все вышеизложенное, можно заключить, что принятая к исследованию система  $NH_4H_2PO_4 - (NH_4)_2HPO_4 - MgO - Cr_2O_3 - H_2O$  является сложной, она не изучена, сведений о характере кристаллизационных процессов, лежащих в основе твердения этой композиции, в литературе не обнаружено. Проведение исследований процесса фазообразования в вышеуказанной системе в неравновесных условиях представляет научный интерес.

Поэтому одной из целей работы было установление термохимических превращений в огнезащитном покрытии, что позволит управлять процессом получения связующего и внесет определенный вклад в химию и технологию фосфатных материалов.

**Основная часть.** На первом этапе работы на выбранном сырье для установления оптимального соотношения компонентов был исследован ряд составов. В качестве функции оптимизации составов использовали прочностные и адгезионные свойства. Из графика, представленного на рис. 1, видно, что максимальное значение величин адгезии и прочности при сжатии [17] достигается в диапазоне процентного содержания аммофоса 40–50 мас. %. Водотвердое соотношение при этом составило 0,2. Набор механической прочности при сжатии указанной выше системы особенно интенсивно осуществляется в первые четверо суток (до 90% конечной прочности).

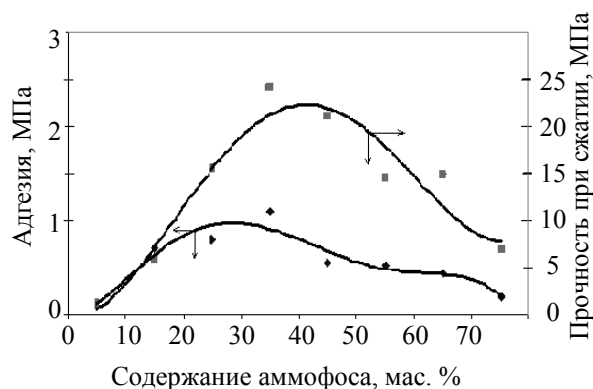


Рис. 1. Зависимость адгезии и прочности при сжатии огнезащитной композиции от содержания фосфатного связующего

Существенная разница значений показателей вышеуказанных свойств, получаемых при меняющемся процентном соотношении сырьевых компонентов, объясняется не только реологией, но и разным фазовым составом продуктов взаимодействия, образующихся в данной композиции.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), основной фазой новообразований в данной системе является струвит  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Присутствуют также дифракционные максимумы меньшей интенсивности, отвечающие наличию диттмарита. При увеличении в составе содержания аммофоса свыше 60 мас. % появляется наряду со струвитом другое новообразование – шертеллит.

После рассмотрения полученных результатов оптимизацию состава огнезащитного покрытия производили путем изменения содержания указанных компонентов в следующих пределах: связующее (аммофос) – 40–50 мас. %, отвердитель связующего (периклазохромитовый порошок) – 50–60 мас. %. Наиболее высокие показатели свойств покрытия наблюдаются при следующем содержании компонентов: 42 мас. % фосфатного связующего и 58 мас. % отвердителя.

Разработку состава покрытия вели, варьируя содержание магнийаммонийфосфатного связующего, регулятора схватывания и вермикулита. Функцией оптимизации для покрытия служила совокупность требований по прочности при сжатии, адгезии и консистенции. При этом учитывали требования по снижению плотности покрытия, а также удешевлению его стоимости. Оптимальным, с учетом всем требований, является состав с содержанием вермикулита 20 мас. %.

На втором этапе работы основной целью явилось исследование процесса отверждения композиции, а также фазовых превращений, происходящих в системе под действием температурных нагрузок до 1100°C. Полученные результаты дадут возможность прогнозировать поведение покрытий при пожаре, управлять их свойствами и, как следствие, в дальнейшем разработать эффективные огнезащитные материалы.

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

Из графических зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, видно, что наблюдается падение адгезии и прочности при температурах 300 и 900°C.

С помощью дифференциального термического анализа были исследованы термические эффекты, происходящие при нагревании в составах.

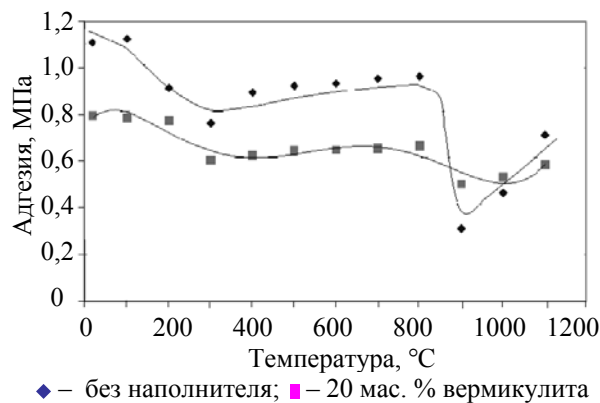


Рис. 2. Зависимость адгезии огнезащитной композиции и покрытия на ее основе от температуры

Для установления природы этих термических эффектов были сняты рентгенограммы исследуемых составов, а именно: композиции без наполнителя и покрытия с вермикулитом. Также были сняты рентгенограммы состава покрытия после температурного воздействия 170, 260 и 690°C.

Из анализа данных дериватограмм и РФА следует, что в композиции без наполнителя в диапазоне температур от 50 до 400°C наблюдаются два эндозффекта с минимумами при 109 и 222°C. Первый эндозффект связан с дегидратацией и деаммонизацией струвита, о чем свидетельствуют данные рентгенограммы образца, термически обработанного при 170°C. Второй эндозффект в диапазоне 190–260°C обусловлен дегидратацией диттмарита и его деаммонизацией, а также продолжением дегидратации струвита. Это видно из анализа рентгенограммы композиции, термообработанной при 280°C, где зафиксировано увеличение интенсивности дифракционных максимумов диттмарита.

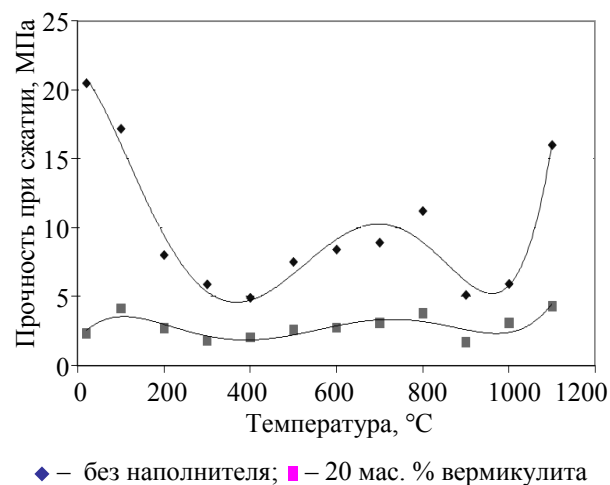


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии огнезащитной композиции и покрытия на ее основе от температуры

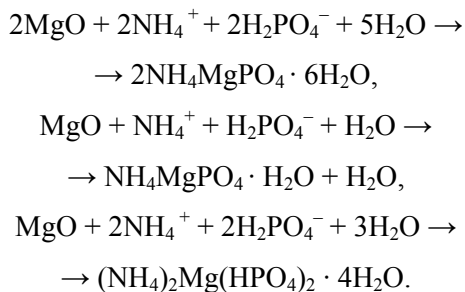
У покрытия происходят аналогичные термохимические процессы. Однако в температурном интервале 50–400°C на дериватограмме наблюдается один эндоэффект с минимумом при 130°C. Это связано с тем, что вермикулит при данных температурах интенсивно отдает воду.

Третий тепловой эффект – экзотермический – происходит в диапазоне температур 600–700°C. Максимум экзоэффекта для композиции наблюдается при температуре 663°C, для покрытия – при 679°C. В данном температурном диапазоне происходит окончательная дегидратация и деаммонизация диттмарита, а также поликонденсация с образованием дифосфата магния. Это подтверждается рентгенографическими данными композиции после ее термообработки при 680°C, что согласуется с литературными данными о полном переходе связующего в ортофосфат магния при 900°C [18].

Таким образом, падение значений адгезии и прочности при 300 и 900°C связано со структурными превращениями в огнезащитном покрытии, а именно: дегидратацией и деаммонизацией струвита при 300°C и кристаллизацией орто- и пирофосфатов магния в температурном диапазоне 600–900°C.

Из графических зависимостей, представленных на рис. 2 и 3, видно, что введение вермикулита снижает падение прочностных и адгезионных свойств покрытия в указанных температурных интервалах. Кривые графических зависимостей изменения свойств покрытия являются более пологими. Это обеспечивает стабильность проявления требуемых свойств покрытия в диапазоне температур 100–1100°C и тем самым гарантирует надежность его работы при пожаре.

**Заключение.** На основании вышеизложенного схема термохимических превращений в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  может быть описана следующими реакциями:



Установлено, что при взаимодействии оксида магния и аммонийфосфатного связующего выделяются смешанные магнийфосфатные новообразования, важнейшим из которых является струвит  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Разработан способ предотвращения спада прочности при воздействии температуры в

композиции на основе магнийаммонийфосфатной связки.

Разработанное эффективное покрытие позволит решить проблему огнезащиты стальных конструкций.

Предварительные экономические расчеты стоимости покрытий на магнийаммонийфосфатном связующем показывают, что по сравнению с составами на жидком стекле они дешевле в 5–10 раз, а по сравнению с вспучивающимися органическими огнезащитными составами – в 30 раз.

### Литература

1. Пожарная безопасность строительства / Г. И. Касперов [и др.] // Курс лекций / под общ. ред. Г. И. Касперова. – Минск: КИИ МЧС Респ. Беларусь, 2007. – 266 с.
2. Нормы пожарной безопасности Республики Беларусь. Огнезащитные средства для стальных конструкций. Общие требования. Методы определения огнезащитной эффективности: НПБ 12-2000. – Введ. 01.03.2000. – Минск: КИИ МЧС Респ. Беларусь, 2000. – 9 с.
3. Страхов, В. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В. Страхов, А. Гаращенко // Строительные материалы. – 2002. – № 6. – С. 2–5.
4. Филимонов, В. П. Тенденция развития рынка материалов для пассивной огнезащиты / В. П. Филимонов // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – № 4. – С. 49–55.
5. Новые огнезащитные покрытия / Н. М. Иванова [и др.] // Строительные материалы. – 1998. – № 12. – С. 12.
6. Огнезащитная композиция для гибких элементов конструкций: пат. 2084476 Российская Федерация, МПК С 08 L 027/18, С 08 K 013/02, С 09 K 021/14 / А. Я. Сарган, Ю. П. Богданова, В. Е. Грушко, В. И. Пашинин, И. А. Смирнова. – Заявл. 20.07.1997; опубл. 10.03.1998.
7. Kalleder, Axel. Non-flammable materials by nanotechnology / Axel Kalleder // Proceedings of Conference "Fire Retardant Coatings III". – 2003. – P. 77–85.
8. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы / Л. Г. Судакас. – СПб.: РИА «Квинтет», 2008. – 260 с.
9. Characteristic and durability test of magnesium phosphate cement-based material for rapid repair of concrete / Q. Yang [et al.] // Materials and Structures. – 2000. – Vol. 33. – P. 229–234.
10. Phuong, Thai lam. The effect of fillers on the properties of inorganic phosphate cement (IPC): master dissertation in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science in Physical Land Resources / Thai lam Phuong. – Brussel, 2004. – P. 106.

11. High-Early-Strength Magnesium Phosphate Cement with Fly Ash / Heng Ding [et al.] // *ACI Materials Journal*. – 2005. – P. 45–46.

12. Property Assessment of Magnesium Phosphate Cement / Fei Qiao [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2009. – Vol. 400–402. – P. 115–120.

13. Бычек, И. В. Технология получения фосфатного связующего и жаростойких бетонов холодного отверждения из хромосодержащих отходов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / И. В. Бычек. – Минск, 2004. – 21 с.

14. Аммофос. Технические условия: ГОСТ 18918-85. – Введ. 01.01.86. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 26 с.

15. Изделия огнеупорные и высокоогнеупорные для футеровки вращающихся печей. Технические условия: ГОСТ 21436-2004. – Введ. 01.01.2006. – М.: Стандартинформ, 2005. – 15 с.

16. Вермикулит вспученный: ГОСТ 12865-67. – Введ. 01.07.68. – М.: Гос. строительный комитет СССР, 1987. – 7 с.

17. Смеси растворные и растворы строительные. Технические условия: СТБ 1307-2012. – Введ. 01.01.2013. – Минск: НПП РУП «Стройтехнорм», 2012. – 32 с.

18. Констант, З. А. Фосфаты двухвалентных металлов / З. А. Констант, А. П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.

*Поступила 01.03.2013*