

Stanisław PAWŁOWSKI, Małgorzata SOPICKA-LIZER

Stanisław SERKOWSKI

Instytut Inżynierii Materiałowej  
Politechnika Śląska

Stanisław FOLEK

Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice

### SAMOPEĆZNIEJĄCA POWŁOKA OGNIOOCHRONNA NA KONSTRUKCJE STALOWE

Streszczenie. W artykule zaprezentowano badania nad wytwarzaniem powłoki ognioochronnej na konstrukcje stalowe, pęczniejącej pod wpływem wzrostu temperatury.

Przedstawiono badania własności zastosowanej kompozycji mocznikowo-fosforanowej wraz z badaniami ogniowymi. Analiza chromatograficzna gazowych produktów reakcji powodujących pęcznienie powłoki umożliwiła określenie chemizmu tych procesów powodujących tworzenie się na chronionym elemencie izolacyjnej warstwy o gęstości pozornej ok.  $50 \text{ kg/m}^3$ .

#### 1. WSTĘP

Ognioochronne powłoki pęczniejące stanowią nowoczesny środek ochraniający różnego rodzaju tworzywa przed działaniem wysokich temperatur.

Powłoki takie w momencie wzrostu temperatury otoczenia (np. w razie pożaru) pęcznieją, zwiększając kilkakrotnie swoją grubość i tym samym zamieniają się w warstwę materiału o dużej porowatości.

Powłoki pęczniejące z uwagi na niewielką grubość, upodabniającą je do powłok lakierniczych, są środkiem ognioochronnym, w przypadku stalowych elementów konstrukcyjnych zaliczonym do klasy 0,50.

Dotychczas w Polsce nie stosowano tego typu zabezpieczeń ogniowych.

#### 2. KOMPOZYCJA MOCZNIKOWO-FOSFORANOWA

Podczas badań nad możliwościami modyfikacji wiązania fosforanowego przez dodatek żywic organicznych powstała koncepcja, że skład masy pęczniejącej pod wpływem podwyższonej temperatury można oprzeć na kompozycji mocznikowo-fosforanowej.

Mieszanka żywicy mocznikowej i spoiwa fosforanowo-glinowego została się w temperaturze otoczenia. Podgrzanie takiej masy powoduje w temperaturach powyżej 200°C przejście jej w stan plastyczny. Dalsze podgrzewanie powoduje nieodwracalny już proces zestalenia się kompozycji. W czasie tej przemiany powstają gazowe produkty rozpadu żywicy, które powodują pęcznienie masy.

Mieszanka żywicy mocznikowej i spoiwa fosforanowego z uwagi na różnice charakteru chemicznego nie jest trwała. W silnie kwaśnym środowisku roztworu  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  następuje bardzo szybki proces żelowania żywicy.

Wykorzystanie kompozycji mocznikowo-fosforanowej jako osnowy masy, która może pęcznieć pod wpływem temperatury, wymagało opracowania takiego sposobu przygotowania mieszanki, aby jej żywotność umożliwiała praktyczne wykorzystanie. Badania te prowadzono wspólnie z Instytutem Chemii Nieorganicznej w Gliwicach.

Badania te miały na celu opracowanie sposobu połączenia spoiwa bądź też kwasu fosforowego z żywicą mocznikową w zestaw trwały w czasie. Ponadto należało dobrać taką substancję, która wprowadzona do żywicy i spoiwa będzie się rozkładała w temperaturze mięknięcia kompozycji z wydzielaniem gazowych produktów reakcji.

Na podstawie wstępnych prób opracowano skład i sposób wytwarzania kompozycji mocznikowo-fosforanowej, której trwałość można w chwili obecnej ocenić na co najmniej 9 miesięcy.

Skład kompozycji:

- formaldehyd - 8 moli,
- dwucjanodwuamid - 2 mole,
- mocznik - 2 mole,
- kwas fosforowy (75%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) - 4 mole.

Przygotowanie kompozycji polega na wprowadzeniu w odpowiedniej kolejności poszczególnych składników do reaktora przy ścisłym przestrzeganiu reżimu temperatury. Odpowiednie wartości pH reguluje się dodatkami NaOH. Otrzymana w ten sposób kompozycja ma postać bezbarwnej, przezroczystej cieczy o następujących własnościach:

- pH - 1,5 - 2,0,
- gęstość - 1300 - 1350  $\text{kg/m}^3$ ,
- lepkość - 200 - 350 cP (w temp. 20°C).

W miarę odparowania rozpuszczalnika (woda) ciecz ulega zestaleniu w temperaturze otoczenia, a podgrzana do temperatury 200 - 300°C gwałtownie pęcznieje, tworząc sztywną pianę o bardzo dużych porach.

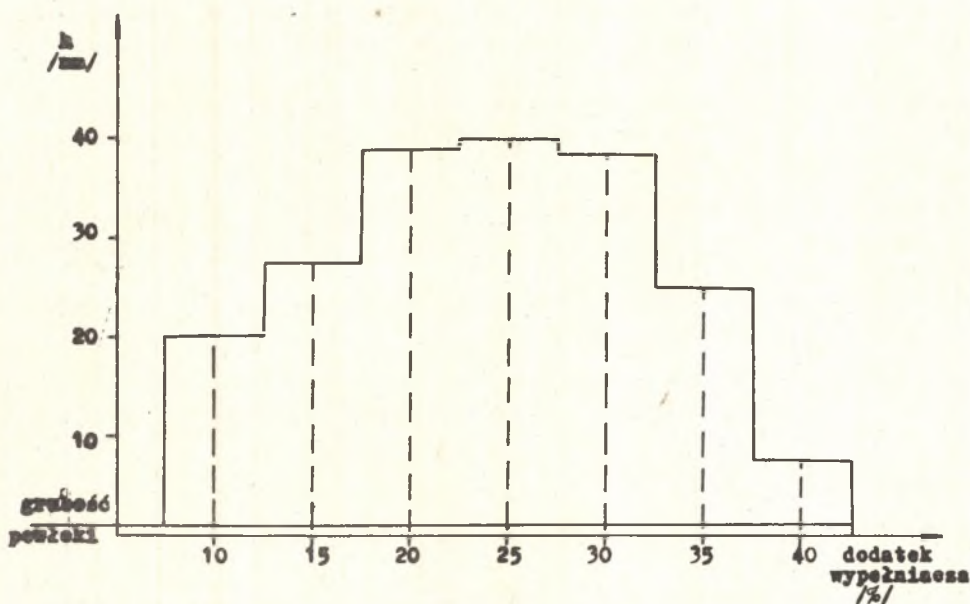
## 3. SAMOPECZNIĄCA MASA OGNIOCHRONNA

Samopieczniająca kompozyzja moczniowo-fosforanowa nie ma własności ognioochronnych ze względu na duży udział składnika organicznego, który w wyższych temperaturach ulega wypaleniu. Ponadto spęczniona masa posiadała zbyt duże pory, które nie są korzystne w aspekcie własności ciepłochronnych tworzywa. Niedogodności te usunięto przez wprowadzenie do masy drobnodispersyjnego wypełniacza ceramicznego. Najkorzystniejsze wyniki osiągnięto przy zastosowaniu jako wypełniacza pyłu odpadowego z pieców łukowych, powstającego podczas produkcji żelazokrzemu (tablica 1).

Tablica 1

Skład chemiczny pyłu poreakcyjnego z huty "Łaziska"

Składnik	Zawartość (% wag)
$\text{SiO}_2$	91,60
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,61
$\text{CaO}$	0,70
$\text{MgO}$	1,06
straty prażenia	3,99



Rys. 1. Przyrost grubości powłoki samopieczniającej o grubości 1 mm w zależności od ilości nieorganicznego wypełniacza

Dodatek drobnopowłocznego proszku, który w niskich temperaturach nie reaguje z  $H_3PO_4$ , powoduje zwiększenie ilości centrów, w których rozpoczyna się reakcja wydzielania gazowych produktów rozkładu żywicy. Tym samym powstająca pianka ma bardziej korzystną, drobno porowatą teksturę. Wypełniacz ceramiczny zabezpiecza powstanie ceramicznego, niepalnego i ogniotrwałego szkieletu.

Współczynnik pęcznienia (przyrost grubości) powłoki zależy w dużej mierze od ilości dodanego wypełniacza. Zależność tę przedstawiono na rys. 1.

#### 4. WŁASNOŚCI OGNIOWE

Test przeprowadzony przez laboratorium firmy ASSI (Szwecja) wykazał, że otrzymana masa samopęczniająca może być наносzona w formie powłoki na drewno i tworzywa drewnopochodne, stanowiącej doskonałe zabezpieczenie przed ogniem. Próbką drewna pokrytą powłoką mocznikowo-fosforanową nie ulega zapaleniu ani pirolizie nawet po 30 min. ogrzewania palnikiem Mekera.

Własności ogniowe powłoki mocznikowo-fosforanowej namiesionej na elementy stalowe badano w Pracowni Badań Ogniowych Instytutu Techniki Budowlanej w Warszawie.

Trzy odcinki kształtownika [ 100 z umocowanymi termoparami pomiarowymi pokryto powłoką mocznikowo-fosforanową o grubości średnio 0,6 mm. Następnie elementy te umieszczono w komorze opalanej gazem. Rejestrowano temperaturę stali w funkcji czasu. Temperatura w komorze wzrastała zgodnie z zaleceniami PN-64/B-02851 (rys. 2).

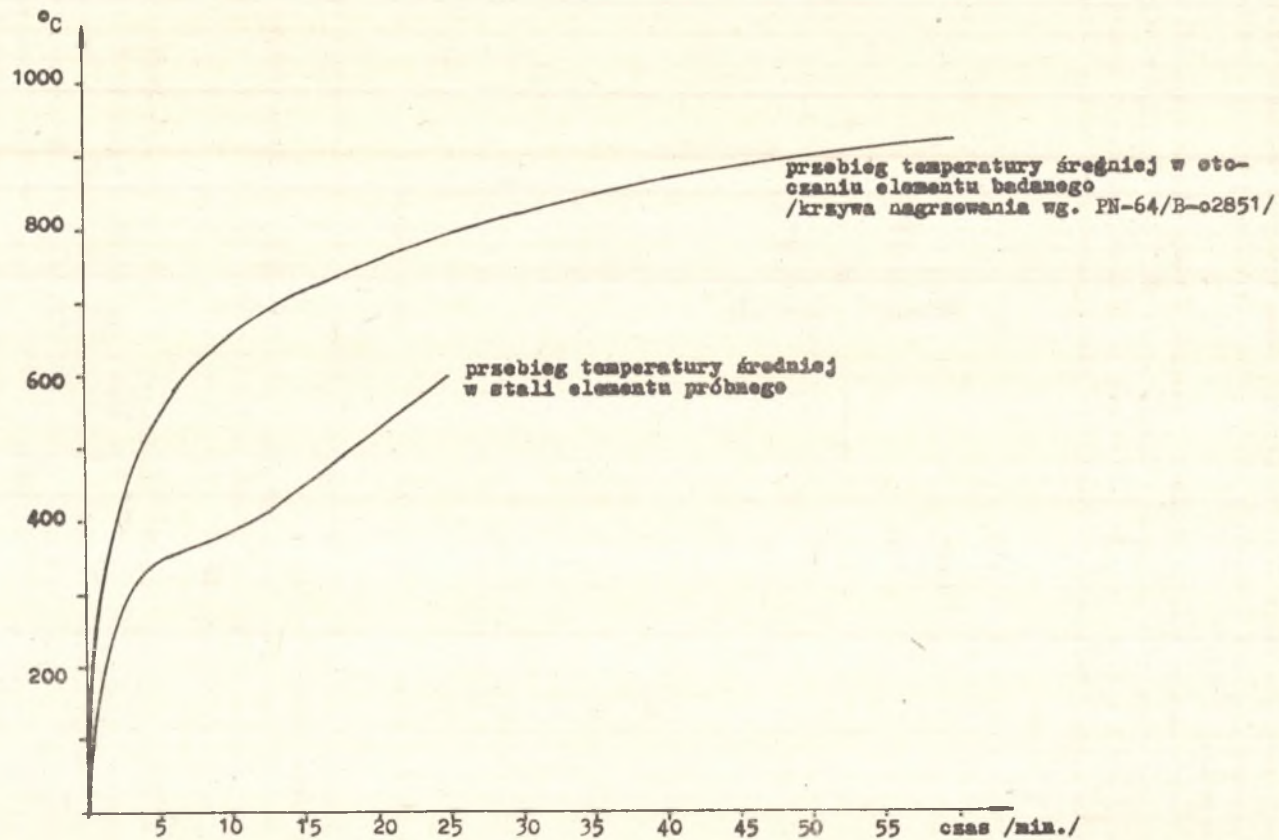
Elementy pokryte badaną powłoką nagrzewały się do temperatury  $500^{\circ}C$  przeciętnie w ciągu 18,5 min (klasa 0,25). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- przyrost grubości powłoki w wyniku pęcznienia był 25 - 30-krotny,
- utworzona pianka odznacza się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża oraz drobnoporowatą teksturą,
- powłoka w czasie pęcznienia ma tendencję do ściekania z pionowych płaszczyzn, co jest przyczyną dość niskiej odporności ogniowej elementu.

Zużycie farby samopęczniającej na pokrycie elementów stalowych wynosiło  $0,8 \text{ kg/m}^2$ , podczas gdy inne środki pęczniące mają zużycie w granicach  $2,4 - 2,6 \text{ kg/m}^2$ .

#### 5. MECHANIZM PĘCZNIENTA KOMPZYCJI MOCZNIKOWO-FOSFORANOWEJ

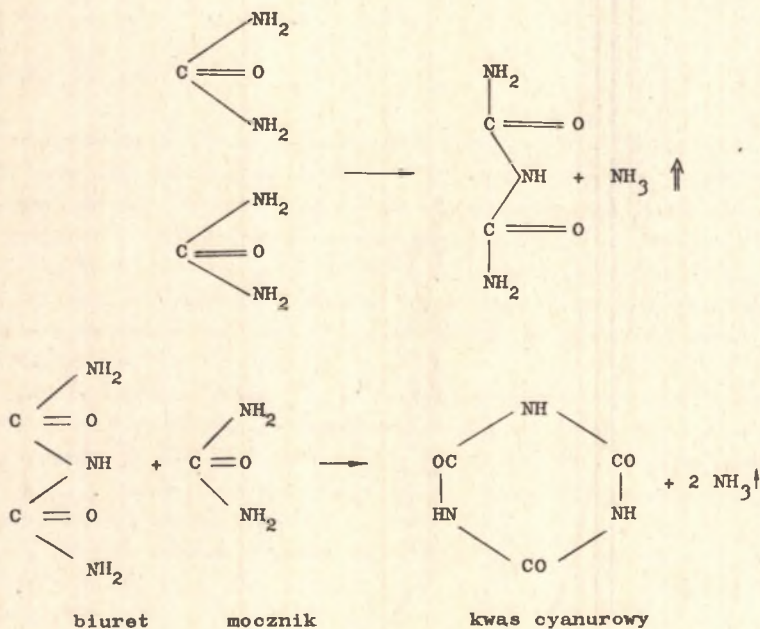
W celu określenia mechanizmu pęcznienia badanej kompozycji przeprowadzono badania chromatograficzne, których zadaniem było wykrycie tlenków węgla  $CO$  i  $CO_2$  w gazowych produktach reakcji. Ponadto wykonano analizę ab-



Rys. 2. Wykres nagrzewania się próbnego elementu stalowego pokrytego pęczniejącą powłoką

sorpcji promieniowania ultrafioletowego celem wykrycia związków azotu. Gazy poddane analizie wydzielały się z próbki ogrzewanej suchym powietrzem o temperaturze 300°C.

Przeprowadzone badania wykazały, że faza gazowa wydzielająca się w temperaturze mięknięcia kompozycji składa się z  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Na tej podstawie można sądzić, że gazy powodujące pęcznienie kompozycji pochodzą z przebiegającej dwustopniowo reakcji rozkładu mocznika na biuret i kwas cjanurowy.



Tlenki węgla powstają jako produkt rozpadu kwasu cjanurowego w obecności tlenu atmosferycznego.

Na obecnym etapie badań nie udało się określić roli formaldehydu w procesie pęcznienia powłoki. Można jednak przypuszczać, że w wyniku reakcji amoniaku z formaldehydem tworzy się urotropina  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , która łatwo sublimuje.

Reakcje rozkładu mocznika przebiegają ze znaczną intensywnością powyżej temperatury topnienia (190°C). Tym samym kompozycja moczniowo-fosforanowa przechodzi w stan półpiymny powyżej temperatury topnienia mocznika i równocześnie w całej objętości następuje wydzielanie fazy gazowej. W wyniku tego procesu tworzy się drobnoporowata pianka. W miarę podwyższania temperatury następuje całkowity rozkład składników organicznych, a pozostałe porowate tworzywo składa się z ognioodpornych faz fosforanowo-krzemianowych.

## 6. PODSUMOWANIE

Opracowana powłoka mocznikowo-fosforanowa, w odróżnieniu od dotychczas stosowanych farb samopęczniających, pod wpływem działania temperatury tworzy na chronionym elemencie niepalną i ogniotrwałą warstwę izolacyjną. Pęcznienie powłoki rozpoczyna się w temperaturze  $\sim 200^\circ\text{C}$  w efekcie wydzielania się gazowych produktów rozpadu składników organicznych w momencie, gdy powłoka przechodzi w stan półpłynny. Efekt pęcznienia powłoki zależy w dużej mierze od zapewnienia zbieżności temperaturowej procesów mięknienia kompozycji oraz intensywnego wydzielania produktów gazowych.

W celu pełnej optymalizacji własności użytkowych kompozycji konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań nad przebiegiem reakcji w tym bardzo złożonym układzie chemicznym.

САМОНАБУХАЮЩЕЕ ОГНЕЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ  
ДЛЯ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

## Р е з ю м е

В работе представлены исследования по производству огнезащитного покрытия для стальных конструкций, набухающего под влиянием повышения температуры.

Описаны также исследования свойств применённой мочевино-фосфорной композиции и огневые исследования. Хроматический анализ газовых продуктов реакции, вызывающих набухание покрытия, позволяет определить химизм процессов, обуславливающих образование на защищаемом элементе изоляционного слоя с мнимой плотностью около  $50 \text{ гк/м}^3$ .

## THE SELF-SWELLING FIREPROOF COATING FOR STEEL CONSTRUCTIONS

## S u m m a r y

The paper presents the research on producing the fire-proof coating for steel constructions swelling with the increase of temperature.

The research on the properties of the composition used (carbamide-phosphate) was presented together with fire research. The chromatographic analysis of gas products of the reaction, which make the coating swell, enabled the determination of chemical mechanisms of the processes causing the creation of the insulation layer (of apparent density about  $50 \text{ kg/m}^3$ ) on the protected element.