
**СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ
(ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ)
BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS (TECHNICAL)**

УДК 666.9-13 : 691.335
DOI 10.48612/ntp/9229-dha3-rz2n

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ
СВОЙСТВ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

В. Е. РУМЯНЦЕВА^{1,2}, А. А. ОВЧИННИКОВ², Д. В. ОБРУЧЕВ¹, С. В. ГЕРГИШАН²

¹Ивановский государственный политехнический университет,
Российская Федерация, г. Иваново

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново

E-mail: varrym@gmail.com, nisigasa@mail.ru, d.v.obruchev@i-meb.ru, gergishmpower@mail.ru

В статье приводятся результаты исследований влияния минералогической и фазовой структуры на свойства жаростойких материалов на различной основе, применяющихся для огнезащиты строительных конструкций в целях повышения их огнестойкости. Установлено, что в зависимости от состава и концентрации исходных материалов, используемых как для создания вяжущего, так и различных композитов на его основе, формируются как продукты реакций, так и основные огнезащитные свойства покрытий. Авторами представлены результаты рентгенофазового анализа огнезащитных составов до и после первого обжига для обоснования гипотезы создания композиционного вяжущего на основе глиноземистого цемента и жидкого стекла. Приведены расшифровки физико-химической структуры композитов, сделаны выводы о зависимости физико-механических свойств материала от морфологических факторов и о возможности направленного синтеза огнеупорных новообразований, способных сформировать оптимальную фазовую структуру огнеупора.

Ключевые слова: огнезащита, композиционные материалы, строительные конструкции, жаростойкий бетон, морфология, фазовый состав, структура.

**STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL FACTORS OF FORMATION OF PROPERTIES
OF FIREPROTECTIVE COATINGS OF BUILDING STRUCTURES**

V. E. RUMYANTSEVA^{1,2}, A. A. OVCHINNIKOV², D. V. OBRUCHEV¹, S. V. GERGISHAN²

¹Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
«Ivanovo State Polytechnic University»,
Russian Federation, Ivanovo

²Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education
«Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation
for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,
Russian Federation, Ivanovo

E-mail: varrym@gmail.com, nisigasa@mail.ru, d.v.obruchev@i-meb.ru, gergishmpower@mail.ru

The article presents the results of studies on the influence of the mineralogical and phase structure on the properties of heat-resistant materials based on various materials, which are used for fire protection of building structures in order to increase their fire resistance. It has been established that, depending on the composition and concentration of the initial materials used for both the creation of the binder and various composites based on it, both the reaction products and the main fire-resistant properties of the coatings are formed. The authors have proposed the results of X-ray phase analysis of fire-resistant compositions before and after the first firing to support the hypothesis of creating a composite binder based on alumina cement and liquid glass. The article provides an interpretation of the physical and chemical structure of composites and draws conclusions about the dependence of the material's physical and mechanical properties on

morphological factors and the possibility of directed synthesis of refractory formations that can form an optimal phase structure of the refractory material.

Key words: fire protection, composite materials, building structures, heat-resistant concrete, morphology, phase composition, structure.

Введение

Совершенствование существующих средств обеспечения пожарной и промышленной безопасности, а также создание условий для безопасности персонала, работающего на производственных предприятиях, остается актуальной научной задачей. Методы повышения огнестойкости строительных конструкций промышленных предприятий направлены на достижение требуемого предела огнестойкости (R, RE, EI), указанного в нормативных документах (ст. 87 ФЗ-123 и таблице 21 к нему).

Выбор метода чаще всего зависит от типа конструкции, материала из которого она изготовлена, требуемого времени огнестойкости, экономической эффективности и условий эксплуатации.

Для стальных несущих конструкций, характеризующихся тем, что при температурах выше 500 °С их прочность резко падает, и они теряют несущую способность, основной задачей становится замедление нагрева стального элемента. Для это чаще всего применяют огнезащитные облицовки, огнезащитные штукатурки и тонкослойные огнезащитные покрытия.

К огнезащитным облицовкам относятся способы экранирования конструкции материалами с низкой теплопроводностью, такие как обетонирование, т.е. нанесение слоя бетона по армирующей сетке. Тяжелый, но очень надежный и долговечный метод. Часто используется для колонн. Кроме того, применяют облицовку кирпичной кладкой или футеровкой из мелкоштучных элементов, что применяется реже из-за трудоемкости. Разработан способ ограждения конструкций гипсокартоном: использование специальных гипсоволокнистых (ГВЛ) или гипсокартонных (ГКЛО) листов в несколько слоев на металлическом каркасе. Этот способ обеспечивает предел огнестойкости до REI 150 и более. Имеет высокий экономический эффект из-за скорости монтажа и чистоты работ. Также относительно широко применяют сборные огнезащитные короба и панели: готовые решения из вермикулитовых, перлитовых или гипсовых плит. Монтируются быстро, часто используются для сложных по форме элементов [1].

Огнезащитные штукатурки или теплоизоляционные покрытия на основе вермикулита, перлита или фосфатов наносятся методом мокрого торкретирования или вручную. Создается пористый теплоизолирующий слой. Это позволяет защищать конструкции сложной

формы. Толщина слоя рассчитывается исходя из требуемого предела огнестойкости [2].

В последние годы широко применяются тонкослойные огнезащитные покрытия, такие как огнезащитные краски, лаки, пасты. Их принцип действия в основном заключается в том, что при нагреве такие покрытия вспучиваются, образуя многократно (в 10-50 раз) утолщенный пористый коксовый слой с низкой теплопроводностью, который защищает металл от нагрева. Преимуществами таких покрытий является тот факт, что они не изменяют геометрию конструкции, легко наносятся на сложные поверхности. Однако зачастую эти покрытия требуют тщательной подготовки поверхности (очистка, грунтование), могут быть чувствительны к условиям эксплуатации (влажность, механические воздействия) [3].

Железобетон обладает собственной огнестойкостью, но она может быть недостаточной. Основная опасность – прогрев и потеря прочности арматурой и растрескивание бетона из-за термических деформаций при неравномерном прогреве. Кроме того, матрица конструкции – растворная составляющая железобетона уже после прогрева подвержена повторной гидратации свободной извести, образующейся при прогреве конструкции выше 700 °С. Наиболее популярным методом увеличения огнестойкости железобетонных конструкций является способ увеличения толщины защитного слоя бетона. Это самый простой и надежный способ. Нормируемая толщина защитного слоя до рабочей арматуры напрямую указана в СП 2.13130.2020, так для получения огнестойкости R 45–R 90 требуется от 25 до 50 мм в зависимости от типа элемента и агрессивности среды.

Также как и для стальных конструкций для железобетонных используют огнезащитную облицовку. Ее применяют если невозможно увеличить сечение элемента по объемно-планировочным соображениям.

Для особо опасных производственных объектов применяется различная модификация бетона активными наполнителями. Применяют специализированные жаростойкие бетоны на основе портландцемента с добавками (барит, железная руда) или глиноземистого цемента, добавляют в бетонную смесь полипропиленовую фибру, которая при нагреве плавится, создавая в бетоне микроканалы, через которые выходит пар, предотвращая взрывное отслоение бетона (спаллинг).

На объектах промышленности используются отдельные ограждающие элементы и отделка из древесины, которые также требуют огнезащиты. Основная задача огнезащиты конструкций из древесины – замедлить возгорание и распространение пламени. В основном применяются глубокая пропитка в автоклавах или поверхностное нанесение специальными составами (антипиренами). Они препятствуют возгоранию и замедляют горение. Также используют огнезащитное покрытие негорючими листами и огнезащитные краски и лаки, которые образуют на поверхности прозрачную или непрозрачную пленку, которая вспучивается при пожаре, изолируя древесину от огня [4–5].

Для всех видов конструкций для повышения их огнестойкости применяют следующие проектные решения:

- размещение конструкций: увод наиболее важных несущих элементов (колонн, опор) из зон возможного воздействия пламени;
- проектирование с учетом огня: заранее заложенные решения, например, увеличение сечений элементов, применение более высоких марок бетона и стали;
- система активной пожарной защиты: не повышает предел огнестойкости самой конструкции, но позволяет снизить тепловое воздействие на нее. Установки автоматического пожаротушения охлаждают конструкции и локализуют пожар, фактически предотвращая достижение критических температур. Это учитывается в современных расчетных методах (еврокоды).

Применение того или иного метода должно быть экономически оправдано, исходя из рисков возникновения пожара. Поэтому не всегда целесообразно применение отдельных видов защиты для всех конструктивных элементов промышленных зданий и сооружений. Зачастую, специальным видам проектирования, изготовления и огнезащитной обработки, должны быть подвергнуты наиболее ответственные конструкции или изделия, подвергающиеся наибольшему риску при возникновении пожара. Вместе с тем, практика показывает, что здания и сооружения проектировавшиеся под одни цели, переводятся для выполнения иных задач – так промышленные объекты в центре городов реорганизуются в торговые центры, цеха с низким риском пожаров под склады с легко воспламеняющимися материалами. Подобное переустройство отдельных помещений или зданий под новые условия эксплуатации требуют изменения характеристик огнестойкости уже существующих конструкций. С нашей точки зрения наиболее целесообразно для увеличения огнестойкости существующих конструкций применять огнезащитные покрытия, так как они обеспечивают максимально широкий выбор как

материалов, так методов их нанесения на конструкции.

Принцип создания таких покрытий заключается в подборе связующего, заполнителей и добавок, которые бы обеспечили необходимые эксплуатационные качества покрытия – высокую адгезию к материалу конструкции, низкую теплопроводность, достаточно высокую жаростойкость или, при необходимости, огнеупорность, а также термостойкость и долговечность.

Теплотехнические характеристики, как правило, обеспечивает заполнитель, а физико-механические – связующие и наполнитель. В этой связи была поставлена задача проанализировать и обосновать выбор наиболее эффективного вяжущего вещества, для целей создания огнезащитного покрытия несущих конструкций промышленных объектов. Авторы исходили из представления, что промышленные объекты даже после высокотемпературного воздействия должны быть пригодны для эксплуатации, поэтому рассматривались только неорганические связки. Свойства таких веществ меняются при изменении термодинамических условий в связи с изменением как их структуры, так и минералогического состава. Структурно-морфологические факторы, изменяющиеся при нагревании композиций, будут формировать основные физико-механические свойства огнезащитного покрытия [6]. Основным средством для анализа минералогического и фазового состава результатов твердения и обжига вяжущих веществ, являлся термогравиметрический и рентгенофазовый методы.

Методика исследования

Для определения промежуточных и конечных фаз в гидратированном глиноземистом цементе при воздействии различных температур, были проведены поисковые эксперименты, в которых использовался цемент глиноземистый ГЦ-35 40 ГОСТ 969-2019 с содержанием Al_2O_3 – 35,5 %, с активностью – 39,5 МПа, нормальной плотностью – 27,3 %, тонкостью помола по Товарову – 3650 cm^2/g , остатком на сите № 008–11 %. Из него изготавливали образцы-кубы с гранью 2 см из цементного теста нормальной плотности, которые твердели в воздушно-влажных условиях при относительной влажности воздуха более 50 % в течение 6 ч. Затем образцы помещали в воду и испытывали через 72 ч твердения. Всего изготавливалось по 6 штук образцов-кубов для каждого вида испытаний. Полученные результаты подвергались статистической обработке, для исключения случайных значений и определения основных статистических моментов.

Обжиг образцов проводился после сушки до постоянного веса при температуре 110 ± 5 °C в лабораторной муфельной печи при

температурах 300, 600, 1000 и 1200 °С. До обжига и после определялись физико-механические и химико-минералогические свойства вяжущего. Для выяснения протекающих фазовых термических превращений были проведены исследования с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3. Расшифровка осуществлялась по базам Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Powder Diffraction File (DFP), Crystallography Open Database (COD).

Результаты исследования и их обсуждения

Наиболее распространенным минеральным вяжущим веществом, применяемым, в том числе для создания жаростойких композиций, является портландцемент. Уже в первых исследованиях И. А. Жидкевича, отраженных в работе «Бетоны и бетонные работы» отмечено, что наилучшим вяжущим по огнестойкости в конструкциях является портландцемент. Начиная с 1930-х годов советскими исследователями В. М. Москвиным и В. В. Кураевым [7] были начаты работы по изучению свойств бетона на портландцементе при воздействии на него высоких температур. Первые исследования показали целесообразность выбранного направления. Позднее рядом ученых П. П. Будниковым [8], Г. М. Руцком [9], И. Е. Гурвичем [10-11] и другими были исследованы вопросы влияния высоких температур на цементный камень.

Начало систематических и всесторонних исследований положено в Центральном научно-исследовательском институте промышленных сооружений (ЦНИИПС) в 1942 г. К. Д. Некрасовым. Затем эти работы продолжались под его руководством в лаборатории жаростойких бетонов и конструкций НИИЖБ Госстроя СССР [12-13]. Работы под руководством К. Д. Некрасова позволили выявить физико-химические процессы, происходящие в цементном камне при воздействии высоких температур. Определены основные физико-механические свойства жаростойких композиций. В частности установлено, что портландцемент, представленный основными клинкерными минералами C_3S (алит – $3CaO \cdot SiO_2$), C_2S (белит – $2CaO \cdot SiO_2$), C_3A (трекальциевый алюминат – $3CaO \cdot Al_2O_3$), C_4AF (целлит – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) при гидратации формирует гидратные фазы, такие как гель гидросиликата кальция (C-S-H gel), $CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ (нестехиометричен с переменным соотношением Ca/Si). Гель представляет собой аморфную или слабокристаллическую фазу и является основной связующей формой, обеспечивающей прочность цементного камня. Составляет порядка ~50-70 % объема.

Следующей по объему фазой, кристаллизующейся в глобулах пор геля является портландит, $Ca(OH)_2$. Эта кристаллическая фаза образуется в результате гидратации C_3S и C_2S и составляет ~15-25 % объема. Придает щелочность среде (pH ~12.5-12.8), что защищает арматуру от коррозии, но является химически неустойчивой.

Другими фазами, формирующимися при гидратации являются гидросульфоалюминаты кальция; эттрингит и моносulfатная. Эттрингит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ в виде игольчатых кристаллов, образуется на ранних стадиях гидратации и является опасным минералом, приводящим к сульфатной коррозии. Моносulfат: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ образуется позже из эттрингита. Эти фазы влияют на скорость схватывания и раннюю прочность.

Прочие фазы представлены гидрогранатами (C_3AH_6), которые могут образовываться при гидратации C_3A в отсутствие гипса, и ферритные фазы – продукты гидратации C_4AF , похожие на алюминатные, но с участием железа.

Итоговый состав гидратированного цемента: в основном аморфный C-S-H гель, пронизанный кристаллами портландита $Ca(OH)_2$ и кристаллами сульфоалюминатов.

При нагревании цементного камня от температуры эксплуатации до 1000 °С при дериватографических исследованиях выделяют этап дегидратации в интервале температур 100–600 °С и этап высокотемпературных превращений и синтеза (800–1000 °С). В промежутке 600–800 °С идут процессы термического разложения примесей, иногда образования эвтектик легкоплавких материалов – плавней.

На стадии дегидратации и разложения (100–600 °С) происходит удаление (сушка) свободной не связанной воды, исчезают все гидратные фазы, они теряют химическую связанную воду. C-S-H гель разлагается на безводный силикат кальция (C_2S) и аморфный кремнезем. Портландит $Ca(OH)_2$ разлагается при ~400–500 °С на CaO (негашеная известь) и воду H_2O . Эттрингит и моносulfат полностью разлагаются с выделением SO_2 и H_2O .

К этому моменту стадии высокотемпературных превращений и синтеза (800–1000 °С) система представляет собой смесь высокореакционных оксидов: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Начинаются процессы твердофазного синтеза. Основные образующиеся фазы:

– Волластонит (Pseudowollastonite, α - $CaSiO_3$). Основной продукт взаимодействия CaO (из разложившегося портландита) и SiO_2 (из разложившегося C-S-H геля). Температура плавления ~1540 °С. Является основной фазой силикатных материалов.

– Ларнит (Belite , β - или α' - Ca_2SiO_4). Это часть исходного белита из клинкера, который не успевает прореагировать при гидратации и остается. Также может образовываться заново. При охлаждении ниже 675°C претерпевает полиморфное превращение с увеличением объема, что может приводить к растрескиванию.

– Алит (Ca_3SiO_5) может частично сохраняться от исходного клинкера, но в основном образуется заново при температурах выше 1000°C из смеси CaO и SiO_2 . При $800\text{--}900^\circ\text{C}$ его образование еще ограничено.

– Известь (CaO). Продукт разложения портландита. При этих температурах еще не успевает полностью прореагировать с кремнеземом и присутствует в свободном виде. Его наличие – причина разрушения композиций на портландцементе после высокотемпературного воздействия, так как при последующем контакте с водой он гасится ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$), увеличиваясь в объеме и разрушая материал.

Промежуточные алюминаты и ферриты кальция – могут образовывать фазы типа геленаита ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), майенита ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) и различные ферриты, в зависимости от состава цемента.

Аморфная фаза формируется при наличии примесей (Na , K), может образовывать легкоплавкое стекло, способствующее спеканию. Однако, при резком охлаждении приводит к растрескиванию композита, а при медленном – приводит к хрупкому разрушению при нагружении.

Фактически материал после обжига полностью теряет гидратационную прочность и превращается в керамику. Прочность зависит от степени спекания. Может быть как низкой (рыхлый порошок), так и достаточно высокой, если успели образоваться прочные кристаллические сростки волластонита и других фаз. Однако наличие свободной CaO делает его нестабильным и неводостойким. Водостойкость отсутствует полностью. При контакте с водой свободная известь (CaO) гасится с увеличением объема, вызывая растрескивание и разрушение. Волластонит и ларнит, в отличие от C-S-H геля, не обладают вяжущими свойствами и не гидратируются в нормальных условиях для придания прочности. В результате высокотемпературное воздействие разрушает сложную гидратную структуру цементного камня, обеспечивающую его прочность и монолитность, и возвращает систему к состоянию, близкому к исходному цементному клинкеру, но с более низким качеством и наличием вредной свободной извести.

Таким образом, портландцемент является ненадежным материалом для создания

огнезащитных покрытий, так как без модификации его применение невозможно. Но даже при применении наполнителей, способных связать свободную известь, нет гарантий, что реакции пройдут до конца и не останется достаточно портландита для разрушения материала при повторной гидратации. Кроме того, если в наполнителе, применяемом для связывания извести будет кристаллический кварц, или он появится при высокотемпературном воздействии, есть высокая вероятность разрушения материала при полиморфных превращениях кварца из β -кварц (высокотемпературный) в низкотемпературную фазу α -кварц при температуре $\sim 573^\circ\text{C}$, что приводит к резкому изменению объема на $0,45\%$.

Высокотемпературные полиморфные превращения β -кварц \rightarrow β -тридимит \rightarrow β -кристобалит происходят в интервале $\sim 870\text{--}1470^\circ\text{C}$. Они протекают гораздо медленнее (кинетически затруднены), но переход от кварца к кристобалиту в целом сопровождается значительным увеличением объема (порядка $12\text{--}15\%$), что может привести к внутренним напряжениям в системе.

На этом фоне гораздо предпочтительным вяжущим материалом для создания огнезащитных составов представляется глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, которые при гидратации не образуют свободной извести. Основная клинкерная фаза до гидратации глиноземистого цемента представлена монокальциевым алюминатом CA ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Могут присутствовать: C_{12}A_7 ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), C_2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), а также следы не прореагировавших исходных материалов ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд, если использовался глинозем).

По результатам расшифровки дифрактограмм, рис. 1, было установлено, что после гидратации фазы клинкера реагируют с водой, образуя гидратные соединения. Рентгенофазовый анализ показывает, что доминирующей гидратной фазой является CAH_{10} ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Его кристаллы имеют гексагональную пластинчатую форму, и он дает характерные пики ($7,15$; $3,55\text{\AA}$) на дифрактограмме. Также присутствует C_2AH_8 ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), пики ($2,56$; $1,74$; $1,70$; $1,67\text{\AA}$). Также гексагональная фаза. Присутствует AH_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, аморфный или в виде гиббсита – *Gibbsite*) пики ($4,80$; $2,45$; $1,98$; $1,81\text{\AA}$). Аморфный AH_3 дает «горб» в области малых углов ($6\text{--}25^\circ 2\theta$), кристаллический гиббсит дает четкие пики.

Пики исходного клинкера (CA , C_{12}A_7) значительно уменьшаются или полностью исчезают по мере гидратации ($4,66$; $4,04$; $3,71$; $3,19$; $2,96$; $2,85$; $2,50$; $2,53$; $2,40\text{\AA}$).

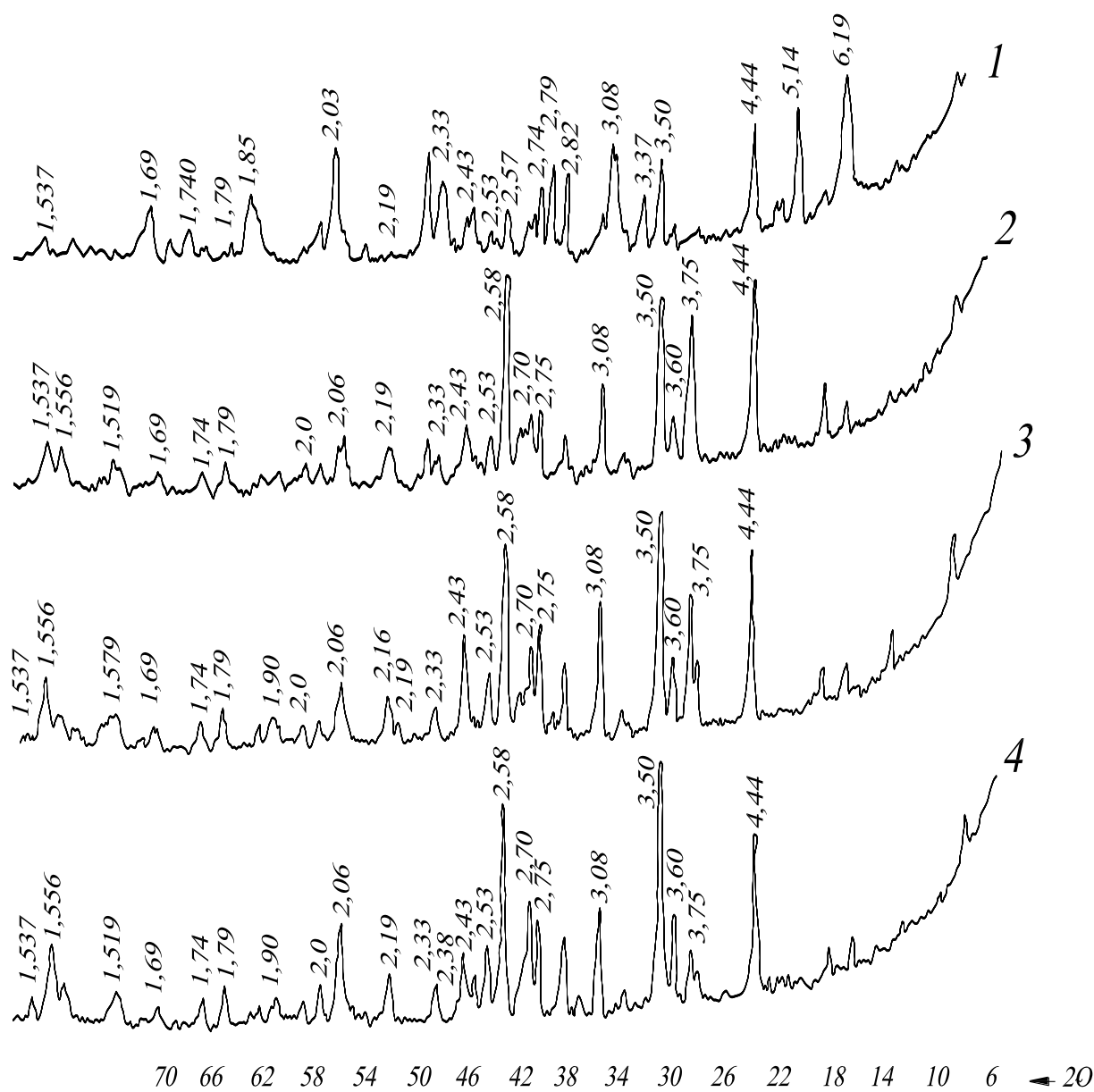


Рис. 1. Дифрактограммы глиноземистого цемента 1-4, после твердения и последующего обжига при 300, 600, 1000 и 1200 °С соответственно

Фазы CAH_{10} и C_2AH_8 являются метастабильными. Со временем (особенно при повышенной температуре и влажности) они конвертируют в стабильную кубическую фазу C_3AH_6 . Эта конверсия сопровождается выделением воды и увеличением пористости, что приводит к резкой потере прочности (конверсионная деградация).

При прогреве гидратированного глиноземистого цемента (ГЦ) происходят многостадийные процессы дегидратации, разложения, спекания и плавления, сопровождающиеся кардинальной сменой фазового состава. Исходные минералы основного состава гидратированного

глиноземистого цемента, представленные метастабильными гидратами CAH_{10} (гидроалюминат кальция) и C_2AH_8 (гидрогранатовый состав), более стабильными C_3AH_6 (гидрогроссуляр), AH_3 (гипс/гидраргиллит) и аморфной фазой при поэтапном прогреве представляют следующие изменения фаз:

В диапазоне 100-300 °С происходит начальная дегидратация, идет испарение свободной воды и начало отдачи химически связанной воды из гидратных фаз. Начинается разложение метастабильных гидратов CAH_{10} и C_2AH_8 . Появляются продукты их разложения – аморфные Al_2O_3 и CaO . В этом диапазоне

температур материал представляет собой смесь частично дегидратированных гидратов, C_3AH_6 , AH_3 и аморфных оксидов.

В диапазоне 300–600 °С происходит интенсивная дегидратация, связанная с полной потерей химически связанной воды. Критический интервал температур для прочности – максимальное ее падение, относительно сформированной после гидратации. Окончательно разлагаются CAH_{10} и C_2AH_8 . При ~500–550 °С разлагается гиббсит (AH_3) → $\gamma-Al_2O_3$ + H_2O . При ~500–600 °С: начинается дегидратация стабильного C_3AH_6 . Материал представляет собой аморфную смесь оксидов (CaO , Al_2O_3), остатки C_3AH_6 , $\gamma-Al_2O_3$.

В диапазоне 600–1000 °С завершается процесс разложения первоначальных фаз и начинаются твердофазные реакции. C_3AH_6 полностью разлагается на CaO и $\alpha-Al_2O_3$ (корунд). При ~700–900 °С формируется моноалюминат кальция ($CAAl_2O_4$ или CA), при ~900–950 °С формируется однокальциевый силикат (Ca_2SiO_4 или C_2S).

В диапазон 1000–1200 °С идет синтез высокотемпературных фаз и спекание. Исчезает большинство свободных оксидов, появляются CA_2 ($CaAl_4O_7$) – диалюминат кальция, $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) – маяенит, геленаит ($Ca_2Al_2SiO_7$), нефелин ($NaAlSiO_4$). Материал уплотняется, но остается пористым.

При температурах более 1200 °С происходит жидкофазное спекание и формирование клинкерных фаз. Представления о превращениях представлены в табл. 1.

Таким образом, до температуры ~1000 °С материал теряет прочность, становится хрупким и пористым из-за дегидратации. Выше 1200 °С при правильном термическом режиме происходит спекание и формируется высокопрочный огнеупор. Поэтому применение глиноземистого цемента непосредственно как вяжущее вещество для огнезащитных покрытий представляется нерациональным, так при пожарах, температура выше 1000 °С возникает при возгораниях взрывопожароопасных веществ, которые проектируются специализированно.

Таблица 1. Изменения фазового состава гидратированного глиноземистого цемента при прогреве до 1600 °С

Температурный диапазон, °С	Доминирующие процессы	Ключевые минералы и фазы
100–300	Начальная дегидратация	CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 , AH_3 (начало разложения)
300–600	Интенсивная дегидратация	C_3AH_6 , $\gamma-Al_2O_3$, аморфные CaO и Al_2O_3
600–900	Разложение, начало синтеза	CA , $\alpha-Al_2O_3$ (корунд), C_2S
900–1200	Синтез фаз, спекание	CA , CA_2 , $C_{12}A_7$, корунд, геленаит
1200–1450	Жидкофазное спекание	CA , CA_2 , расплав, геленаит, анортит
1450–1600	Плавнение, гомогенизация	Расплав → при охлаждении: CA , CA_2 , корунд, стекло

Существует распространенный вид вяжущего, который широко применяется для изготовления жаростойких композиций – это жидкое стекло с различными отвердителями. Ранее нами был представлен вариант жаростойкого бетона на жидком стекле [14], который по своему фазовому составу представляет затвердевший гель кремнекислоты с объемным сетчатым каркасом силоксановых связей. В качестве кристаллической фазы выступают минералы отвердителя – доменного гранулированного шлака, в основном представленного волластонитом (в основном) – $\beta-CaOSiO_2$, шеннонитом – $\gamma-2CaOSiO_2$, а так же ранкинитом – $3CaO \cdot 2SiO_2$. Также присутствуют минералы низкоосновных гидросиликатов кальция: $C-S-H(I)$, $C-S-H(II)$, гиrolит – $2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ и трускоттит – $6CaO \cdot 10SiO_2 \cdot 3H_2O$. Такой состав до высокотемпературного воздействия обладает высокой прочностью – до 40 МПа. После теплового

воздействия 800–1000 °С в составе присутствуют минералы, принадлежащие шамоту и анортиту, кальциевому полевоому шпату – $CaOAl_2O_2SiO_2$, появившемуся в результате спекания. Находящийся в разработанном вяжущем гидроксид натрия и натрий жидкого стекла связываются тонкомолотой шамотной добавкой в полевой шпат, β -альбит – $Na_2OAl_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Температура плавления альбита составляет 1118 °С, что является предельной температурой применения вяжущего. Прочностные характеристики полученного композита после высокотемпературного воздействия достигают 60 МПа, а термостойкость составляет более 50 водных циклов теплосмен [15].

Исходя из рассмотренных физико-химических явлений, представляется целесообразным получение композиционного вяжущего вещества, включающего в свой состав как жидкое стекло, так и цементы различной природы,

которые бы могли компенсировать недостатки каждого из них в отдельности. Наиболее перспективной для получения такого вяжущего является смесь натриевого жидкого стекла с глиноземистым цементом.

Реакция между глиноземистым цементом (ГЦ) и натриевым жидким стеклом (НЖС) лежит в основе целого класса материалов – щелочеактивированных алюминатных вяжущих. Минералогический фазовый состав продуктов реакции сложен и зависит от соотношения компонентов, температуры, времени и концентрации ЖС. Однако можно выделить ключевые фазы, образующиеся в большинстве случаев. Основными продуктами реакции являются аморфный гель алюмосиликата натрия (N-A-S-H гель) – аналог геля в щелочеактивированных шлаках и метакраунитовых системах, Основная фаза, отвечающая за прочность: гидроксид алюмината кальция: CAH_{10} (гидроалюминат кальция), C_2AH_8 (гидрогранатовый состав), C_3AH_6 (гидрогроссуляр) – в зависимости от температуры и времени. Гиббсит (гидраргиллит) ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Цеолиты (в основном анальцит, реже содалит, натролит) – кристаллические продукты, образующиеся при длительном твердении или повышенной температуре. Карбонатные фазы (кальцит, трона) – как примеси или продукты карбонизации.

Можно представить химические процессы и формирование фаз, как реакцию, протекающую в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 13$), которую создает жидкое стекло. Целесообразно выделить следующие этапы реакции.

Этап 1. Растворение. Высокий pH быстро растворяет алюмосодержащие фазы глиноземистого цемента (CA , C_{12}A_7), высвобождая ионы Al^{3+} и Ca^{2+} в раствор. Одновременно происходит растворение кремнезема из жидкого стекла с образованием силикат-анионов.

Этап 2. Образование промежуточных фаз и гелей. Ионы кальция (Ca^{2+}) немедленно реагируют с алюминатами и силикатами, образуя гидроалюминаты кальция (C-A-H), и потенциально слабокристаллический C-S-H гель. Однако в условиях избытка алюминия и щелочи C-S-H гель нестабилен. Ионы алюминия (Al^{3+}) в щелочной среде существуют в виде $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ комплексов. Эти алюминатные комплексы взаимодействуют с силикат-анионами $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, что приводит к конденсации и образованию аморфного алюмосиликатного геля (N-A-S-H). Его структура похожа на структуру геля в геополимерах: трехмерный каркас из $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраэдров, с катионами Na^+ в пустотах для компенсации заряда.

Этап 3. Перекристаллизация и формирование стабильных фаз. Со временем (при твердении в нормальных условиях или

особенно при тепловлажностной обработке) метастабильные фазы переходят в более стабильные:

– гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$): может выпадать в осадок при локальном перенасыщении раствора алюминием;

– цеолиты: Аморфный N-A-S-H гель постепенно кристаллизуется, образуя цеолиты. Наиболее типичен анальцит ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), так как в системе присутствует натрий, алюминий и кремний. Образование цеолитов может положительно влиять на прочность и химическую стойкость.

Стабилизация гидроалюминатов кальция: Метастабильные CAH_{10} и C_2AH_8 со временем конвертируют в стабильный, но менее прочный C_3AH_6 (особенно при температуре выше 25–30 °C). Этот процесс может быть причиной «прочностного провала».

Исходя из физико-химических предположений процесса на фазовый состав будут влиять следующие, изложенные ниже, факторы.

Модуль жидкого стекла ($n = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Так низкий модуль (высокая щелочность): ускоряет растворение, способствует образованию цеолитов и гиббсита. Высокий модуль (больше SiO_2): способствует формированию более прочного и стабильного N-A-S-H геля.

Соотношение ГЦ/НЖС. Оно определяет концентрацию ионов Ca^{2+} , Na^+ , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{SiO}_4]$. Высокое содержание цемента увеличивает долю C-A-H фаз.

Повышение температуры резко ускоряет все процессы: растворение, поликонденсацию и особенно кристаллизацию цеолитов. Высокие температуры (> 80 °C) могут приводить к почти полной кристаллизации геля.

Состав эволюционирует во времени от аморфного геля к смеси геля и кристаллических фаз (C-A-H, цеолиты).

Практическое значение образующихся фаз:

N-A-S-H гель и цеолиты придают материалу высокую прочность и исключительную стойкость к кислотам и сульфатам;

C-A-H фазы обеспечивают высокие ранние прочности и быстрое схватывание.

Недостатком является потенциальная конверсия метастабильных гидроалюминатов, ведущая к снижению прочности и росту пористости. Эту проблему можно решить введением тонкомолотых добавок и добавками микрокремнезема, который связывает известь и стабилизирует систему.

Реакция ГЦ с НЖС приводит к образованию сложного композита из аморфного N-A-S-H геля, кристаллических гидроалюминатов кальция и со временем цеолитов. Такой состав обеспечивает материалу уникальные свойства:

высокую раннюю прочность, термостойкость и химическую стойкость, что определяет его применение для создания огнезащитных покрытий.

При высокотемпературном воздействии на систему «глиноземистый цемент + натриевое жидкое стекло» при температурах 800–1000 °С приведет к кардинальным изменениям его фазового состава. Происходит дегидратация, разложение ранее образовавшихся фаз, спекание и формирование новых высокотемпературных минералов. Предположительный фазовый состав после обжига на разных температурных интервалах будет различным.

Стадия дегидратации и разложения ~100-800 °С. Вся гидратная вода испаряется. Разрушаются все гидратные фазы: N-A-S-H гель теряет воду и превращается в аморфную алюмосиликатную массу. Гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

дегидратируется с образованием аморфного глинозема (Al_2O_3) и, впоследствии переходных оксидов алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Гидроалюминаты кальция (C_3AH_6 и др.) разлагаются с образованием безводного моноалюмината кальция (CA) и извести (CaO). Цеолиты (напр., анальцим) теряют кристаллизационную воду и дестабилизируются.

К диапазону стандартного пожара 800-1000 °С система должна представлять собой мелкодисперсную смесь высокореакционных оксидов: CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , а также остаточных соединений типа CA. Начинаются процессы твердофазного синтеза и спекания. Формируются новые высокотемпературные минералы. Основные предполагаемые кристаллические фазы представлены в табл. 2.

Таблица 2. Продукты трансформации прореагировавших между собой глиноземистого цемента и жидкого стекла после прогрева до температуры 1000 °С

Исходная фаза (после твердения)	Продукты разложения/трансформации (800-1000 °С)
N-A-S-H гель	Нефелин (NaAlSiO_4), Стеклофаза, Альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
Гидроалюминаты кальция (C_3AH_6)	Моноалюминат кальция (CA), Известь (CaO), которая далее реагирует с SiO_2 и Al_2O_3
Гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при более низких T)
Анальцим ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)	Нефелин (NaAlSiO_4) + Кристобалит (SiO_2)
Моноалюминат кальция (CA) (ост.)	Геленаит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
Аморфный SiO_2 (из ЖС)	Кристобалит (SiO_2), вступает в реакции с образованием силикатов

Нефелин (NaAlSiO_4) – одна из самых стабильных и распространенных фаз в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Образуется при взаимодействии продуктов разложения N-A-S-H геля и анальцима. Температура плавления ~1250 °С. Является основной фазой в этом диапазоне.

Альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) или полевые шпаты. Образуется при избытке кремнезема (высокий модуль НЖС) вместо нефелина или вместе с ним может формироваться альбит. Температура плавления ~1100 °С.

Геленаит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) – ключевая фаза, связывающая CaO из глиноземистого цемента с Al_2O_3 и SiO_2 . Образуется по реакции между CA, SiO_2 и CaO. Температура плавления ~1590 °С. Очень тугоплавкая и стабильная фаза.

Анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) – может образовываться как альтернатива или вместе с геленаитом при определенных соотношениях компонентов (выше содержание SiO_2). Температура плавления ~1550 °С.

Моноалюминат кальция (CaAl_2O_4 или CA). Продукт разложения гидроалюминатов. Может сохраняться как остаточная фаза, если не весь прореагировала с кремнеземом.

Корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Может оставаться в виде непрореагировавшей части от исходного ГЦ или образоваться из гиббсита. При 1000 °С уже происходит переход в стабильную α -форму.

Кристобалит (SiO_2). Свободный кремнезем из жидкого стекла, не вступивший в реакции, может кристаллизироваться в кристобалит.

Стеклофаза. Наличие оксида натрия (Na_2O) является мощным флюсом. Часть смеси, особенно с избытком кремнезема и натрия, уже при 800-1000 °С может образовывать легкоплавкую силикатную стеклофазу, которая связывает кристаллические зерна и обеспечивает уплотнение материала (спекание).

Такой фазовый состав указывает на то, что после высокотемпературного воздействия материал превращается в сиаиллит (каменный литевой материал). Его отличительными свойствами будут высокая термостойкость, так как новые фазы (нефелин, геленаит, корунд) тугоплавки. Высокая механическая прочность за счет спекания и образования прочных кристаллических сростков. Химическая стойкость, так как керамическая масса инертна по сравнению с гидратными фазами.

Прочность на сжатие такого обожженного композита может варьироваться в очень широких пределах: от 50-120 МПа. Ключевую роль играет образование жидкой фазы (стекла) и последующее спекание.

Как правило, для сохранения высокой прочности в интервалах температур 300-1000 °С, в жаростойкие композиты вводят тонкомолотые активные и тугоплавкие добавки – наполнители. Наиболее изученным и часто применяемым является шамот. Введение такого наполнителя кардинально меняет состав, структуру и свойства конечного композита, превращая его из монокристаллической керамики в огнеупорный бетон или жаростойкий композит.

Шамот состоит в основном из муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и кристобалита (SiO_2). При его введении предположительный минералогический и фазовый состав после обжига при температуре 800-1000 °С будет определяться состоянием системы из трех частей: связки (матрица), как продукту реакции ГЦ + НЖС; наполнителя (армирование) – частицы шамота и зона контакта (граница раздела) – область, где активные компоненты связки взаимодействуют с поверхностью шамота.

Фазы связующей матрицы останутся прежними, но их количество относительно меньше из-за разбавления инертным наполнителем. Формируются те же фазы: нефелин ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), геленаит ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) и стеклофаза (натриево-кальциево-алюмосиликатное стекло) – главный флюс и связующий элемент.

Фазы наполнителя (шамота) остаются стабильными в данном температурном диапазоне и выполняют роль армирующего каркаса. Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – высокотугоплавкая (плавится при ~1850 °С), прочная и химически стабильная фаза. Является основой прочности и огнеупорности. Кристобалит (SiO_2) – стабилен при высоких температурах, но может частично реагировать с матрицей.

Фазы на границе раздела (зона контакта матрица-наполнитель). Это самая важная с точки зрения свойств композита область. Здесь активные компоненты матрицы (особенно флюсы – Na_2O , CaO) атакуют поверхность шамота. Частицы кристобалита на поверхности шамота будут легко растворяться в стеклофазе матрицы. Муллит химически более устойчив. Однако при температуре 1000 °С и наличии флюсов может происходить его частичное взаимодействие. В результате на границе могут образовываться новые фазы, например, дополнительное количество геленаита или анортита ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), которые образуют прочный переходный слой, «сшивая» частицу наполнителя с матрицей.

Введение шамота придает материалу принципиально новые характеристики. Резкое повышение огнеупорности и термостойкости. Шамотный наполнитель работает как тепловой барьер. Матрица, состоящая из нефелина и геленаита, плавится при меньших температурах (~1100-1250 °С), но тугоплавкие частицы муллита (>1850 °С) образуют жесткий каркас, который не дает материалу деформироваться и течь при нагреве. Стойкость к термическим ударам (циклическому нагреву-охлаждению) значительно улучшается. Коэффициент термического расширения шамота и образующейся матрицы могут быть согласованы, что снижает внутренние напряжения при перепадах температур. Механическая прочность (на сжатие) при комнатной температуре может снизиться по сравнению с беспористой монокристаллической керамикой из чистой связки. Это происходит из-за введения крупных частиц и потенциально более слабой границы раздела. Типичная прочность может составить 30-70 МПа.

Прочность при высоких температурах (огневая прочность) – возрастает многократно. При нагреве выше температуры размягчения связующей матрицы (~1000 °С) монокристаллический образец без наполнителя потечет и разрушится. Композит с шамотом будет сохранять форму и несущую способность благодаря каркасу из частиц муллита, даже когда матрица находится в вязко-текучем состоянии.

Значительно снижаются усадочные деформации. Шамот является неусадочным наполнителем. Он создает структурный скелет, который препятствует усадке связующей матрицы при обжиге. Это критически важно для изготовления крупных изделий без трещин.

Как правило, пористость увеличивается. Поры образуются на границах между частицами наполнителя и матрицей. Это можно регулировать гранулометрическим составом шамота (используя мелкие и крупные фракции для более плотной упаковки).

Высокая стойкость к окислению и действию шлаков сохраняется. Муллит и корунд чрезвычайно инертны.

Вывод

Таким образом, наиболее эффективным вяжущим веществом, для создания огнезащитных покрытий конструкций зданий и сооружений промышленных объектов является композиция состоящая из глиноземистого цемента, натриевого жидкого стекла и шамота. Композит «ГЦ + НЖС + шамот» после обжига при 800-1000 °С будет представлять из себя муллит-геленаит-нефелиновый огнеупор или жаростойкий бетон. Его ключевые свойства:

- высокая огнеупорность (может достигать класса огнеупорности 1580-1650 °С и выше);
- отличная стойкость к термическому удару;
- достаточная прочность как при нормальной, так и при высоких температурах;
- низкая усадка при обжиге и последующем нагреве.

Список литературы

1. Гордов В. Д., Киянец А. В. Огнезащитные облицовки Кнауф // КНАУФ в мировом строительном комплексе: сборник материалов Десятой научно-практической конференции. Челябинск: Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), 2017. С. 71-75.
2. Головина Е. В., Ефимов И. А., Кректунов А. А. Исследование огнезащитных свойств огнезащитных покрытий вспучивающегося типа при огневых испытаниях в условиях стандартного температурного режима // Техносферная безопасность. 2024. № 1 (42). С. 40–46.
3. Кораблин С. Н. Исследование огнезащитных свойств огнезащитных составов / Актуальные проблемы строительства, ЖКХ и техносферной безопасности: сборник материалов XI Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции молодых исследователей. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2024. С. 190–192.
4. Шабунин С. А., Баринаева Е. В. Современные способы и средства огнезащиты деревянных конструкций // Современные пожаробезопасные материалы и технологии. сборник материалов IV международной научно-практической конференции, посвященной 30-й годовщине МЧС России. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2020. С. 123–125
5. Хайрутдинов Д. Э., Шабунин С. А. Способы и средства огнезащиты для снижения пожарной опасности и повышения огнестойкости деревянных конструкций // Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XVII Международной научно-практической конференции, посвященной 90-й годовщине образования гражданской обороны. Иваново: Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2022. С. 232–235.
6. Гергишан С. В., Овчинников А. А., Ходова И. А. Моделирование процесса прогрева строительной конструкции с защитным огнестойким покрытием // Умные композиты в строительстве. 2025. Т. 6. № 1. С. 21–30.

Такой материал надежно продолжит защищать строительные конструкции и после пожара, улучшив свои характеристики. Этот состав также может быть применен для термоизоляционных и огнеупорных футеровок печей, изготовления тепловых щитов и огнеупорных плит, изоляционных панелей в промышленных тепловых агрегатах.

7. Москвин В. М., Кураев В. В. Огнеупорный бетон // ЦНИИПС, научно-технический отчет, 1933-34.
8. Технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников [и др.]. М.: Промстройиздат, 1962. 258 с.
9. Рушук Г. М. К вопросу о сравнительной оценке цементов с точки зрения влияния на них высоких температур. Л.: Изд-во ВНИИЦ, 1936. 120 с.
10. Гурвич И. Е. О влиянии нагревания на прочность цементов // Цемент, №12, 1938. С. 12–15.
11. Гурвич И. Е., Агофонов М. С. Силикография затвердевших цементов при высоких температурах // Известия Новочеркасского индустриального института, т. XII (24), 1941. С. 9–12.
12. Некрасов К. Д. Жароупорный бетон. М.: Промстройиздат, 1957. 286 с.
13. Некрасов К. Д. Теплоизоляционный жароупорный пенобетон / Бюллетень строительной техники, №14, 1948. С. 32–36
14. Жаростойкий бетон для огнезащитных покрытий строительных конструкций / В. Е. Румянцева, А. А. Овчинников, Д. В. Обручев [и др.] // Современные проблемы гражданской защиты. 2024. № 4 (53). С. 118–125;
15. Федосов С. В., Серегин Г. В., Овчинников А. А. Жаростойкий бетон для футеровки вагонеток и печей керамической промышленности // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 9–11.

References

1. Gordov V. D., Kiyanez A. V. Ogneshitny'e obliczovki knauf [Knauf fire-protective claddings]. *KNAUF v mirovom stroitel'nom komplekse: sbornik materialov Desyatoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Chelyabinsk: Yuzhno-Ural'skiy gosudarstvennyy universitet (natsional'nyy issledovatel'skiy universitet), 2017. Pp. 71-75.
2. Golovina E. V., Efimov I. A., Krekturnov A. A. Issledovanie ogneshhitny'x svoystv ogneshhitny'x pokry'tij vspuchivayushhegosya tipa pri ognivy'x ispy'taniyax v usloviyax standartnogo temperaturnogo rezhima [Study of fire-protective properties of intumescent fire-protective coatings during fire tests under standard

temperature conditions]. *Texnosfernaya bezopasnost'*, 2024, vol. 1 (42), pp. 40–46.

3. Korablin S. N. Issledovanie ognезashhitny'x svoystv ognезashhitny'x sostavov [Study of fire-protective properties of fire-protective compositions]. Aktual'nyye problemy stroitel'stva, ZHKKH i tekhnosfernoy bezopasnosti: sbornik materialov XI Vserossiyskoy (s mezhdunarodnym uchastiyem) nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh issledovateley. Volgograd: Volgogradskiy gosudarstvennyy tekhnicheskij universitet, 2024. Pp. 190–192.

4. Shabunin S. A., Barinova E. V. Sovremennyye sposoby i sredstva ognезashhity derevyanny'x konstrukcij [Modern methods and means of fire protection of wooden structures]. *Sovremennyye pozharobezopasny'e materialy i tekhnologii: sbornik materialov IV mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashhennoj 30-j godovshhine MChS Rossii*. Ivanovo: Ivanovskaya pozharo-spasatel'naya akademiya GPS MCHS Rossii, 2020. Pp. 123–125

5. Khayrutdinov D. E., Shabunin S. A. Sposoby i sredstva ognезashhity dlya snizheniya pozharnoj opasnosti i pov'sheniya ognestojkosti derevyanny'x konstrukcij [Methods and means of fire protection to reduce fire hazard and increase fire resistance of wooden structures]. *Pozharnaya i avarijnaya bezopasnost': sbornik materialov XVII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferencii, posvyashhennoj 90-j godovshhine obrazovaniya grazhdanskoj oborony*. Ivanovo: Ivanovskaya pozharo-spasatel'naya akademiya GPS MCHS Rossii, 2022. Pp. 232–235.

6. Gergishan S. V., Ovchinnikov A. A., Khodova I. A. Modelirovanie processa progreva stroitel'noj konstrukcii s zashhitny'm ognestojkim pokry'tiem [Modeling the Heating Process of a Building Structure with a Protective Fire-Resistant Coating]. *Umny'e kompozity v stroitel'stve*, 2025, vol. 6, issue 1, pp. 21–30.

7. Moskvina V. M., Kuraev V. V. *Ogneuporny'j beton* [Refractory Concrete]. CzNIIPS, nauchno-tekhnicheskij otchet, 1933-34.

8. *Texnologiya keramiki i ogneuporov* [Technology of Ceramics and Refractories] / P. P. Budnikov [et al.]. Moscow: Promstroizdat, 1962. 258 p.

9. Rushhuk G. M. *K voprosu o sravnitel'noj ocenke cementov s tochki zreniya vliyaniya na nix vy'sokix temperatur* [On the Comparative Evaluation of Cements from the Point of View of the Effect of High Temperatures on Them]. L.: Izd-vo VNIICz, 1936. 120 p.

10. Gurvich I. E. *O vliyanii nagrevaniya na prochnost' cementov* [On the Effect of Heating on the Strength of Cement]. *Cement*, issue 12, 1938, pp. 12–15.

11. Gurvich I. E., Agofonov M. S. Silikografiya zatverdevshix cementov pri vy'sokix temperaturax [Silicography of Hardened Cements at High Temperatures]. *Izvestiya Novocherkasskogo industrial'nogo instituta*, vol. XII (24), 1941, pp. 9–12.

12. Nekrasov K. D. *Zharouporny'j beton* [Heat-Resistant Concrete]. Moscow: Promstroizdat, 1957. 286 p.

13. Nekrasov K. D. Teploizolyacionny'j zharouporny'j penobeton. [Heat-Insulating Heat-Resistant Foam Concrete]. *Byulleten' stroitel'noj tekhniki*, 1948, issue 14, pp. 32–36

14. Zharostojkij beton dlya ognезashhitny'x pokry'tij stroitel'ny'x konstrukcij [Heat-resistant concrete for fireproof coatings of building structures] / V. E. Romyanceva, A. A. Ovchinnikov, D. V. Obruchev [et al.]. *Sovremennyye problemy grazhdanskoj zashhity*, 2024, vol. 4 (53), pp. 118–125

15. Fedosov S. V., Seregin G. V., Ovchinnikov A. A. Zharostojkij beton dlya futerovki vagonetok i pechej keramicheskoy promyshlennosti [Heat-resistant concrete for lining cars and furnaces of the ceramic industry]. *Stroitel'ny'e materialy*, 2006, issue 9, pp. 9–11.

Румянцева Варвара Евгеньевна

Ивановский государственный политехнический университет,

Российская Федерация, г. Иваново

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

член-корреспондент РААСН, доктор технических наук, профессор

E-mail: varrym@gmail.com

Romyanceva Varvara Evgen'evna

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic University»

Russian Federation, Ivanovo

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy

of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies

and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

corresponding member of RAASN, doctor of technical sciences, professor

E-mail: varrym@gmail.com

Овчинников Александр Александрович

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

кандидат технических наук, доцент

E-mail: nisigasa@mail.ru

Ovchinnikov Aleksandr Aleksandrovich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: nisigasa@mail.ru

Обручев Дмитрий Витальевич

Ивановский государственный политехнический университет,

Российская Федерация, г. Иваново

аспирант

E-mail: d.v.obruchev@i-meb.ru

Obruchev Dmitrij Vital'evich

Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Ivanovo State Polytechnic University»

Russian Federation, Ivanovo

postgraduate student

E-mail: d.v.obruchev@i-meb.ru

Гергишан Сергей Васильевич

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

адъюнкт адъюнктуры

E-mail: gergishmpower@mail.ru

Gergishan Sergey Vasilievich

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

adjunct of post-graduate courses

E-mail: gergishmpower@mail.ru