УДК 693.611

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ВСПУЧЕННОГО ВЕРМИКУЛИТА ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

### Енджиевская И.Г., Василовская Н.Г., Гофман О.В., Игнатьев Г.В.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: vasng46@mail.ru

В статье приведены составы и свойства огнезащитных покрытий на основе композиции портландцемента и вермикулитовой пыли. В качестве заполнителя использовали вспученный вермикулит различного содержания и фракционного состава. Представлены минеральные составы вспученных вермикулитов, а также зависимость характеристик огнезащитных покрытий от них. Отмечено, что асбестовые волокна, входящие в состав вспученных вермикулитов, могут выступать в качестве высокодисперсных волокнистых наполнителей и оказывать положительное влияние на процесс структурообразования. Определено, что с увеличением в составе ОЗП вермикулитовых фракций до некоторого предела нарастают показатели прочности сцепления. Характер отрыва с увеличением доли вермикулита в ОЗП меняется с адгезионного на когезионный. Присутствие в составе вермикулита в небольших количествах амфиболовых асбестов дополнительно усиливает огнезащитную эффективность композиции на его основе.

Ключевые слова: огнезащитные покрытия, вермикулит, амфиболовые асбесты, высокодисперсные волокна, огнезащитная эффективность, прочность сцепления

# COMPOSITIONAL MATERIAL BASED ON THE EXPANDED VERMICULITE FOR FIREPROOF COVERINGS

## Endzhievskaya I.G., Vasilovskaya N.G., Gofman O.V., Ignatev G.V.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: vasng46@mail.ru

The article describes the composition and properties of fireproof coverings based on the composition of (портландцемент) and vermiculite dust. The expanded vermiculite of different content and fractional composition was used as the filler. It presents the mineralogical composition of the expanded vermiculites and dependence of the flame-retardant materials qualities from them. It is noted that the asbestos fibers that are comprised into the exfoliated vermiculite, can act as fine fibrous fillers and have a positive impact on the structure formation process. It is determined that with an increase of the vermiculite fractions in the composition of FPC (fireproof coverings) grows the adhesion index. The nature of separation with the increase of the vermiculite part in the FPC changes from adhesive to cohesive. The amphibole asbestos presence in the composition of the vermiculite in small quantities further enhances the effectiveness of the fire-retardant composition based on it.

Keywords: fireproof coverings, vermiculite, amphibole asbestos, superfine fiber, fire-retardant effectiveness, adhesion

В условиях современного строительства, когда в целях облегчения, удешевления конструкций, улучшения качества отделки помещений и сокращения трудозатрат на монтаж все шире используются полимерные материалы, ситуация пожароопасности зданий и сооружений будет усугубляться. Полимеры, благодаря своим положительным механическим и химическим свойствам - малой плотности, высокой прочности, низкой теплопроводности, химической стойкости и сопротивляемости истиранию, - получают все большее распространение в строительстве и дают значительный экономический и технический эффекты. Однако полимерные вещества, обладают пожароопасными свойствами, такими как горючесть, воспламеняемость, дымообразующая способность и токсичность продуктов горения [1]. Кроме того, продукты разложения полимеров являются опасными для здоровья человека.

Возрастающее число пожаров за последнее время во всем мире, приносящих большой материальный ущерб, можно в значи-

тельной степени отнести за счет увеличения доли применения полимерных материалов при строительстве зданий и сооружений [5].

Во многих европейских странах приняты специальные постановления, ограничивающие использование горючих полимерных материалов при строительстве промышленных и гражданских сооружений, однако этому в России не уделено должного внимания. Если рассматривать структуру потребления теплоизоляционных материалов в нашей стране, то на данный момент около половины приходится на каменную вату (47% в 2014 г.), стекловата занимает 29% рынка, экструдированный пенополистирол – 10%, вспененный пенополистирол 14% [2]. В ряде регионов, в том числе и в Красноярском крае, применение органической теплоизоляции значительно превышает приведенные цифры.

Цель исследования. Разработка теплоизоляции на основе неорганических материалов, способной к тому же обеспечить огнезащиту, является актуальной задачей. В условиях пожара, когда температура в зоне горения превышает 1000°С, строительные конструкции зданий и сооружений, особенно металлические, достаточно быстро нагреваются и утрачивают свои эксплуатационные свойства. Локальная температура элементов конструкций может превысить критический предел огнестойкости, и тогда прилагаемые на них нагрузки интенсивно развивают температурные деформации и деформации ползучести, что приводит к потере несущей способности и быстрому обрушению.

Задача огнезащиты конструкций состоит в выполнении строительных норм и правил, что предопределяет создание на поверхности элементов конструкций теплоизолирующих экранов, выдерживающих высокие температуры и непосредственное лействие огня.

В настоящее время существуют конструктивные методы огнезащиты (создание на поверхности элементов теплозащитных экранов) и физико-химические и технологические приемы, направленные на снижение пожарной опасности материалов [3]. При разработке огнезащиты металлических конструкций наметилась тенденция к использованию облегченных минеральных материалов и легких заполнителей - вспученного перлита и вермикулита, минерального волокна, обладающих высокими теплоизоляционными, огнезащитными свойствами, паропроницаемостью (что создает оптимальный режим для жизнедеятельности человека в помещении). Кроме того эти материалы химически нейтральны, инертны, безопасны. Инновационные методы основаны на механизированном нанесении облегченных материалов на основе легких заполнителей.

### Материалы и методы исследования

В настоящем исследовании для создания составов огнезащитных покрытий (ОЗП) использовался вспученный вермикулит Татарского и Инаглинского месторождений Сибири и отход при вспучивании татарского вермикулита — циклонная пыль.

Минералогическое изучение пробы щелочных амфиболов из татарского вермикулита проводилось с использованием микроскопа МБС-10 и поляризационного микроскопа Leica DMLP. Их содержание определялось методом визуального подсчета зерен амфибола нескольких проб в иммерсионных препаратах и просматривалось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM 7001F. Для достоверности результатов делались усредненные выборки.

## Результаты исследования и их обсуждение

Определялся минеральный состав Татарского и инаглинского вспученных вермикулитов и циклонной пыли, обра-

зующейся при вспучивании татарского вермикулита. Их исследование показало, что в них присутствуют щелочные амфиболы (ленточные силикаты формулы  $(X, Y)_{7-8}$  [Al,Si] $_8$ [OH, F, Cl] $_2$ O $_{22}$ , где X – Na, K, Ca; Y – Al, Fe $^{3+}$ , Fe $^{2+}$ , Mg) различных разновидностей, количество которых в общей массе проб татарского вермикулита составляет от 10% и растет с уменьшением фракции.

В исследованных пробах вермикулитов моноклинный амфибол представлен двумя разновидностями: арфведсонитом и актинолитом, входящим в группу амфиболовых асбестов. Суммарное содержание амфиболов в пересчете на вес исследованных вермикулитов составляет от 8,8 до 12,4 об. вес %, из них 0,5–0,53 об.вес % приходится на актинолит, остальное – на арфведсонит.

Концентрированные амфиболы, выделенные из концентрата вермикулита Татарского месторождения и состоящие в основном из арфведсонита ((Na<sub>2</sub>,Ca<sub>0</sub>,))<sub>3</sub> (Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al)<sub>5</sub>(Al<sub>0.5</sub>Si<sub>7.5</sub>)<sub>8</sub>O<sub>23</sub>(OH)<sub>2</sub>, Ca может практически отсутствовать), имеют длиннопризматические кристаллы с ромбовидным поперечным сечением темно-зеленого цвета с отчетливым синим оттенком (рис. 1, 2). Длина кристаллов 0,2–1,0 мм. При раздавливании образуются спайные пластинчатые обломки.

Выделенный с помощью оптического микроскопа актинолит – агрегаты игольчатого строения (длиной не более 5–10 мм), в пробах встречается в виде плохо образованных зеленовато-голубых шестоватых кристаллов с занозистыми краями (рис. 3, табл. 3). При раздавливании актинолит легко разрушается на иголочки и волокна.

Свойствами асбестовых минералов, определяющими их промышленную ценность, являются: длина волокна, эластичность, прочность, способность распадаться на тончайшие волокна, химическая стойкость при воздействии на них кислот и щелочей, способность выдерживать высокие температуры без существенных изменений физических свойств, сорбционная активность. По химическому составу моноклинные амфиболовые асбесты разделяются на щелочные (режикит-асбест, рибекит-асбест, крокидолит-асбест), щелочноземельные (рихтерит-асбест), кальциево-магниевые (актинолит-асбест, тремолит-асбест) и относятся к 3 классу опасности [4]. Хризотил и амфиболы имеют общие области применения в промышленности, но различаются по минеральному строению, физикохимическим свойствам и биологической агрессивности. Температурный интервал выделения кристаллизационной воды актинолит-асбеста – 930–1120°С (600–800 – для хризотил-асбеста), температура плавления — 1190—1288°С, твердость по шкале Мооса — 5—6. Волокно актинолит-асбеста жесткое,

прочное, его размеры находятся в широком диапазоне – от нескольких мкм до нескольких мм.

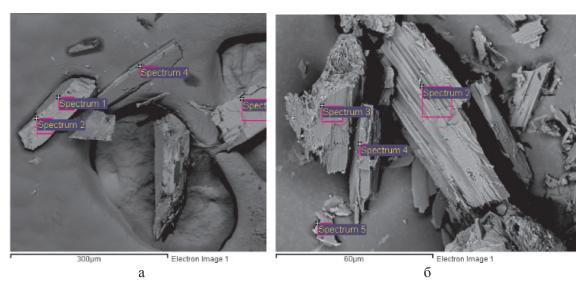


Рис. 1. Общий вид микроструктуры кристаллов арфведсонита

**Таблица 1** Элементный состав точечных спектров кристаллов арфведсонита (рис. 1), в атомн. %

	Chastman	Элементный состав, All results in atomic, %, site 10							
	Spectrum	О	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	
a	Spectrum 1	55,97	5,71		11,83	22,88	3,61		
	Spectrum 2	52,94	6,70		12,32	24,35	3,70		
	Spectrum 3	38,20	6,43	11,03		27,71		16,63	
	Spectrum 4	45,35	5,64	8,57	0,53	17,90	0,60	21,42	
б	Spectrum 2	4,56	9,31	1,00	20,97		24,63	39,54	
	Spectrum 3	5,56	8,82	0,52	17,98		29,87	37,24	
	Spectrum 4	5,11	8,26	0,70	17,62	0,74	30,60	36,97	
	Spectrum 5	5,03	9,08	0,82	21,75		23,39	39,93	

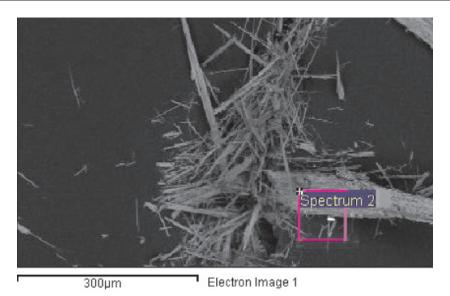


Рис. 2. Микроструктура общего вида частицы актинолита

Таблица 2

Элементный состав спектров с частицы актинолита

Croatmin	Элементный состав спектров, All results in weight %								
Spectrum	К	Na	Mg	Si	Ca	Fe	Total		
Spectrum 1	45,40	1,74	10,93	28,80	8,31	4,84	100,00		

Параметры оптимальной огнезащиты определяются для каждой конкретной конструкции. Для этого осуществляется выбор ОЗП, устанавливается его толщина с учетом величины заданного предела огнестойкости, типа конструкций, состояния поверхности, температурно-влажностных условий эксплуатации, долговечности и степени агрессивности окружающей среды по отношению к огнезащите и материалу конструкции.

В зависимости от температурно-влажностных условий выбирали вид вяжущего — жидкое стекло или цемент, наполняя его тонкодисперсной вермикулитовой пылью — отходом при вспучивании вермикулита, — имеющей в составе активные формы кремнезема и алюминия.

Для композиций, где в качестве вяжущего выбран портландцемент Красноярского цементного завода (Ц), циклонная пыль, образующаяся как отход при производстве вспученного вермикулита Татарского месторождения (ВП), выступала в качестве пуццолановой добавки. Активированную циклонную пыль вводили в количестве 10–40%. Такая добавка повышает гидравлическую активность цементного вяжущего, что способствует сохранению целостности покрытия, повышению прочности сцепления и трещиностойкости при пожаре [5].

Благодаря упругости частиц, тонким прослойкам воздуха между слюдяными чешуйками, предлагаемые составы харак-

теризуются низкой теплопроводностью и высокой огнестойкостью, а также нетоксичностью, отсутствием дымообразования. В силу высокой отражательной способности самих частиц вермикулита ОЗП частично может способствовать защите помещений от электромагнитного излучения, снижая его интенсивность.

Исследовались следующие композиции – Ц:ВП = 80:20, 70:30, 60:40. Отношения этой смеси к заполнителю были следующими – 1:1,5; 1:2; 1:2,5. Применяемые фракции заполнителя 2,5; 1,25; 0,63.

Таким образом, при изготовлении составов для огнезащитных покрытий в композиции содержится порядка 3,0—3,5 об.вес % актинолита, который при активации и перемешивании в присутствии воды затворения, распадаясь на отдельные иглы и волокна, может выступать в качестве высокодисперсного волокнистого элемента.

Высокодисперсные волокнистые наполнители в цементных композициях на основе вермикулита оказывают положительное влияние на процессы структурообразования. В результате взаимодействия армирующих композиционных элементов и цементной матрицы повышается прочность сцепления ОЗП с основанием (табл. 4) и затрудняется образование трещин на всех уровнях структуры, что способствует повышению долговечности и огнестойкости покрытий.

Адгезионные свойства ОЗП

Таблица 3

Состав и свойства	Номер состава								
Состав и своиства	3		2			1			
Расход цемента, объем, %	80	80	80	70	70	70	60	60	60
Расход вермикулитовой пыли, объем, %	20	20	20	30	30	30	40	40	40
Соотношение композиции к цементу	1/1,5	1/2	1/2,5	1/1,5	1/2	1/2,5	1/1,5	1/2	1/2,5
Прочность сцепления ОЗП с металлическим основанием, МПа	0,29	0,35	0,40	0,63	0,84	0,91	0,33	0,39	0,45
Характер отрыва раствора от основания: AT-1 – адгезионный, AT-2 – когезионный	AT-1	AT-1	AT-2	AT-2	AT-2	AT-2	AT-2	AT-2	AT-2

Анализируя полученные данные, представленные в табл. 3, отмечаем, что изначально показатели адгезии нарастают с увеличением в составе вермикулитовых фракций и лишь при значительном сокращении расхода цемента в ОЗП начинается падение прочности сцепления. Характер отрыва с увеличением доли вермикулита в ОЗП меняется на когезионный.

Разработанные ОЗП обладают огнезащитной эффективностью свыше 150 мин и относятся к 1 группе (табл. 4, рис. 3).

Эффективность ОЗП зависит от толщины нанесения и крупности заполнителя – вспученного вермикулита. Анализ результа-

тов показал, что максимальная температура нагрева металла под ОЗП достигает 311°С и далее остается постоянной независимо от времени теплового воздействия. Во всех составах ОЗП, прошедших испытание на огнезащитную эффективность, наблюдается ненарушенная целостность покрытия, прочное сцепление с металлическим основанием. В некоторых составах присутствуют незначительные волосяные трещины, что можно объяснить присутствием высокодисперсного волокнистого композиционного элемента, который затрудняет образование трещин на всех уровнях структуры и способствует повышению огнестойкости композиций.

 Таблица 4

 Результаты испытаний огнезащитной эффективности

Номер состава	Фракция заполнителя ВВТ, мм	Толщина покрытия, см	Температура на поверх- ности металла, °С	Время проведения испытания, мин
1	1,25	0,5	311	150
2	1,25	1	291	150
3	1,25	1,5	253	150
4	2,5	1	286	150
5	2,5	1,5	223	150

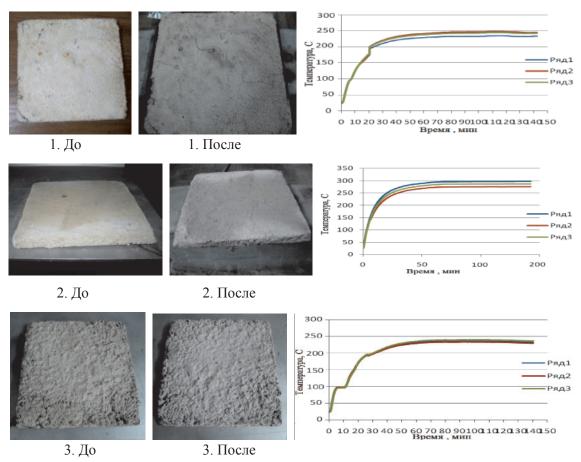


Рис. 3. Составы 1, 2, 3 до и после испытания огнезащитной эффективности

#### Выводы

Разработанные составы на основе вспученного вермикулита можно применять в качестве огнезащитных покрытий и высокотемпературной теплоизоляции металлических строений промышленного назначения, а также для утепления крыш, стен, полов, потолков, воздуховодов и трубопроводов, систем отопления и водоснабжения, рефрижераторов, ангаров, гаражей.

Присутствие в составе вермикулитов в небольших количествах таких составляющих, как амфиболовые асбесты, дополнительно усиливает огнестойкость композиций на его основе. Распадаясь на отдельные иглы и волокна при активации и перемешивании в присутствии воды затворения, жесткие и прочные волокна актинолита выступают в качестве высокодисперсного волокнистого наполнителя, дополнительно армируя ОЗП и способствуя прочности сцепления его с основанием.

#### Список литературы

- 1. Алешина К.Д., Пожароопасность полимерных материалов / К.Д. Алешина, Л.Р. Шарифуллина / Академия гражданской защиты МЧС России Химки, Московская обл., Россия
- 2. Аналитики Paroc: Темпы роста рынка теплоизоляционных материалов в России по итогам 2015 года ... http://www.paroc.ru/o-kompanii-paroc/press-center/arkhiv-novostey/2015/release-analitiki-paroc-tempi-rosta-rynka-teploizolyacionnykhmaterialov-v-rossii-po-itogam-2015-goda –RU.
- 3. Белых С.А. Огнезащитное покрытие для древесины на основе жидкого стекла и тонкодисперсных отходов промышленности / С.А. Белых, Ю.В. Новоселова, Д.В. Скоков // Труды БрГУ. Серия: Естественные и инженерные науки. ФГБОУ ВПО «Братский государственный ун-т». 2013. Т. 2. С. 176—182.

- 4. Постановление Главного государственного врача Российской Федерации от 12 июля 2011 г. (вступило в силу 28 сентября 2011 г.), об утверждении ГН 2.2.5.2895-11 «Дополнение № 7 к ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». (The resolution of the Chief Medical Officer of the Russian Federation of July 12, 2011 (came into force on September 28, 2011), about the statement of GN 2.2.5.2895-11» Addition № 7 to GN 2.2.5.1313-03 «The Maximum Permissible Concentration (MPC) of harmful substances in the air of the working zone»).
- 5. Щеглов П.П. Пожароопасность полимерных материалов / П.П. Щеглов, В.Л. Иванников. М.: Стройиздат, 1992. 110 с: ил. ISBN 5-274-00525-X.

#### References

- 1. Aleshina K.D., Pozharoopasnost polimernyx materialov / Aleshina K.D., Sharifullina L.R. Akademiya grazhdanskoj zashhity MChS Rossii Ximki, Moskovskaya obl., Rossiya.
- 2. Analitiki Paroc: Tempy rosta rynka teploizolyacionnyx materialov v Rossii po itogam 2015 goda ... http://www.paroc.ru/o-kompanii-paroc/press-center/arkhiv-novostey/2015/release-analitiki-paroc-tempi-rosta-rynka-teploizolyacionnykhmaterialov-v-rossii-po-itogam-2015-goda -RU
- 3. Belyx S.A. Ognezashhitnoe pokrytie dlya drevesiny na osnove zhidkogo stekla i tonkodispersnyx otxodov promyshlennosti / S.A. Belyx, Yu.V. Novoselova, D.V. Skokov Trudy BrGU. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki. FGBOU VPO «Bratskij gosudarstvennyj un-t». 2013. T.2, pp. 176–182.
- 4. Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo vracha Rossijskoj Federacii ot 12 iyulya 2011 g. (vstupilo v silu 28 sentyabrya 2011 g.), ob utverzhdenii GN 2.2.5.2895-11 «Dopolnenie no. 7 k GN 2.2.5.1313-03 «Predelno dopustimye koncentracii (PDK) vrednyx veshhestv v vozduxe rabochej zony». (The resolution of the Chief Medical Officer of the Russian Federation of July 12, 2011 (came into force on September 28, 2011), about the statement of GN 2.2.5.2895-11» Addition no. 7 to GN 2.2.5.1313-03 «The Maximum Permissible Concentration (MPC) of harmful substances in the air of the working zone»).
- 5. Shheglov P.P. Pozharoopasnost polimernyx materialov / P.P. Shheglov, V.L. vannikov. M.: Strojizdat, 1992.110 p: il. ISBN 5-274-00525-X.