



УДК 536.49

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛА ОГНЕСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА «ЖИДКОЕ СТЕКЛО–МИКРОЧАСТИЦЫ ГРАФИТА»

Е.А. Питухин<sup>а</sup>, А.С. Устинов<sup>а</sup><sup>а</sup> Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910, Российская Федерация

Адрес для переписки: ustinov@psu.karelia.ru

**Информация о статье**

Поступила в редакцию 22.11.15, принята к печати 14.02.16

doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-277-283

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Питухин Е.А., Устинов А.С. Исследование предела огнестойкости композитного материала жидкое стекло–микрочастицы графита // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 2. С. 277–283. doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-277-283

**Аннотация**

**Предмет исследования.** Приведены результаты исследования огнестойкости композитного материала «жидкое стекло–микрочастицы графита». Представлен метод испытания микрокомпозиции на огнестойкость с целью определения предельного состояния для экспериментальных образцов при воздействии на них высоких температур. **Метод.** Используемое стендовое оборудование для проведения исследований включает в себя приборы учета температуры и времени, а также лабораторную электропечь ПЛ 20 с максимальной температурой в рабочей камере до 1250 °С. Предел огнестойкости для опытных образцов композитного материала определен по потере теплоизолирующей способности (I). С этой целью получено время от начала испытания при стандартном температурном режиме до наступления предельного состояния. **Основные результаты.** В соответствии с требованиями нормативных документов получен предел огнестойкости I15, который составил 15 мин. Проведен качественный и количественный фазовый анализ структуры композитного материала. Методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии установлено, что материал сохраняет неизменным химическое строение при монотонном нагреве свыше 700 °С. **Практическая значимость.** Композитный материал с полученными характеристиками может использоваться в качестве защитного покрытия для строительных конструкций с целью повышения огнестойкости и снижения пожарной опасности.

**Ключевые слова**

композитный материал, жидкое стекло, наполнитель графит, предел огнестойкости, тепловое воздействие

**Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы.

## FIRE-RESISTANCE PROPERTIES RESEARCH OF “WATER GLASS - GRAPHITE MICROPARTICLES” COMPOSITE MATERIAL

Е.А. Pitukhin<sup>а</sup>, А.С. Ustinov<sup>а</sup><sup>а</sup> Petrozavodsk State University, (PetrSU), Petrozavodsk, 185910, Russian Federation

Corresponding author: ustinov@psu.karelia.ru

**Article info**

Received 22.11.15, accepted 14.02.16

doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-277-283

Article in Russian

**For citation:** Pitukhin E.A., Ustinov A.S. Fire-resistance properties research of “water glass - graphite microparticles” composite material. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 277–283. doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-277-283

**Abstract**

**Subject of Research.** Research results of the fire-resistance for “water glass - graphite microparticles” composite material (CM) are given. The method for fire-resistance test of the micro composition is suggested in order to determine the limit state

of the experimental samples under high temperature action. **Method.** Test-bench equipment being used for research includes metering devices of temperature and time, as well as laboratory electric furnace PL20 with a maximum temperature in the chamber up to 1250°C. Fire-resistance limit for the test samples of composite material is determined by the loss of insulating ability (I). For that purpose, the time is obtained from the test beginning with the standard temperature mode up to a limiting condition. **Main Results.** In accordance with the requirements of regulatory documents fire-resistance limit I15 has been obtained equal to 15 minutes. The qualitative and quantitative phase analysis of the CM structure has been done. By the study of samples by X-ray diffraction and electron microscopy we have determined that the material retains the same chemical structure with a monotonic heating above 700° C. **Practical Relevance.** The composite material with obtained characteristics can be used as a protective coating for building constructions with the aim of fire-resistance enhancement and fuel hazard reduction.

#### Keywords

composite material, liquid glass, graphite filler, fire-resistance limit, thermal effect

#### Acknowledgements

The work was supported by the Program for strategic development of Petrozavodsk State University for 2012–2016.

### Введение

В последние десятилетия перед исследователями стоит проблема создания строительных, теплоизоляционных и огнезащитных материалов и покрытий, обладающих рядом уникальных свойств, определяющих их применение в промышленности огнестойких конструкций, а также технических устройств пожарной безопасности [1–3].

Хорошая механическая прочность, пожаробезопасность, экологическая безопасность открывают перспективы по применению композитных материалов, которые активно вошли в жизнь и заменили традиционные материалы в энергетике, транспорте, электронике и других сферах деятельности [4–9].

Композитные материалы (КМ) с порошковым наполнителем микрометрового размера частиц и комплекс изучаемых термодинамических характеристик и свойств актуальны, так как отражают общую тенденцию смещения исследований структуры и свойств композиционных материалов от макрокомпозитивов в сторону микрогетерогенных систем. Известны композиционные материалы на основе оксидных форм магния и алюминия [3–5] и других глиноземсодержащих компонентов, которые близки по составу, но имеют различную химическую активность по отношению к жидкому стеклу. Также существует мировой опыт применения композитных технологий на основе углеродных волокон. Одно из основных отличий композиционных материалов от традиционных конструктивных элементов состоит в том, что процесс их изготовления может быть совмещен с процессом изготовления изделия. Жидкое натриево-силикатное стекло  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$  в качестве связующего компонента ценно такими свойствами, как экологическая чистота производства и применения, а также дешевизна и доступность исходного материала. Обладая высокими адгезионными свойствами, жидкое стекло хорошо склеивает различные материалы [1–3]. Современные области применения жидких стекол в строительстве и промышленности обширны. Они охватывают машиностроение, целлюлозно-бумажную промышленность, производство жароупорных материалов (растворы и бетоны), синтетических моющих средств, производство электросварочных материалов, укрепления грунтов в строительстве (инъекционные составы) и т.д. [4–14]. Применение графита в качестве наполнителя обусловлено его высокой термической и химической стойкостью, а также эффективностью замедления нейтронов при их пространственно-энергетическом распределении с точки зрения инженерно-физических основ защиты от излучений [15].

Одним из подходов в создании огнестойкого материала является применение композиции на основе наполнителя – графита, связующего – натриево-силикатного жидкого стекла и отвердителя – кремнефтористого натрия [16]. Целью работы является исследование устойчивости экспериментальных образцов предложенной композиции к воздействию высоких температур, что позволит установить предел огнестойкости<sup>1</sup>, а именно, время от начала испытания при стандартном температурном режиме до наступления предельного состояния<sup>2</sup>.

### Получение и исследования структуры композиции «жидкое стекло–микрочастицы графита»

Экспериментально были получены образцы КМ «жидкое стекло–микрочастицы графита» с частицами наполнителя (графита) размером 1–10 мкм, что подтверждено исследованием методами электронной микроскопии (рис. 1) [16]. Опытным путем было подобрано соотношение компонентов при условии отсутствия разрушения образцов при монотонном нагреве, что подтверждается исследованиями адгезионных свойств. Выбранное соотношение компонентов позволяет проводить исследования при повышенной температуре – свыше 700°C. Композиция готовилась при комнатной температуре путем смешивания вручную в ступке порошка графита (42% по массе), жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$  (50% по массе) и отвердителя – натрия кремнефтористого  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (8% по массе).

<sup>1</sup> СТ СЭВ 383-87 Пожарная безопасность в строительстве.

<sup>2</sup> ГОСТ 30247.1-94 Методы испытаний на огнестойкость. Несущие и ограждающие конструкции.

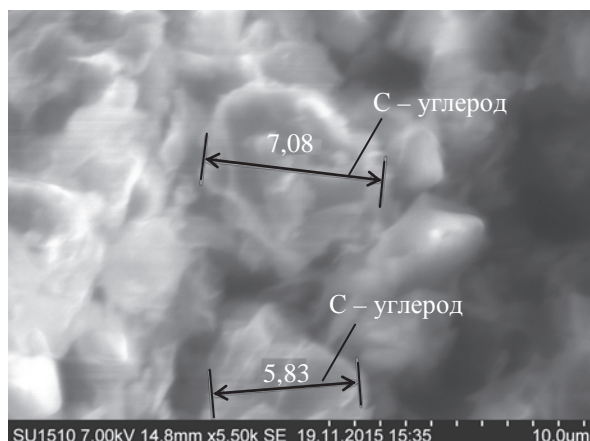


Рис. 1. Микрофотография поверхности композиции «жидкое стекло–микрочастицы графита»

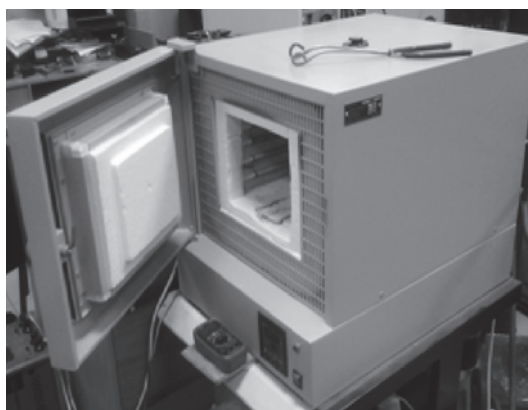
### Методика испытаний материала на огнестойкость при стандартных условиях теплового воздействия для установления пределов огнестойкости

Для установления пределов огнестойкости материала с целью определения возможности их применения авторами применялась методика в соответствии с противопожарными требованиями нормативных документов<sup>1</sup>.

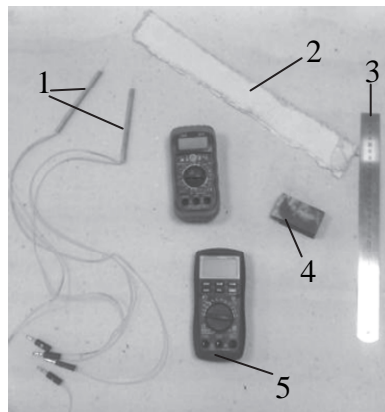
Сущность методики заключается в определении времени от начала теплового воздействия на материал (экспериментальный образец) до наступления предельного состояния.

Различают следующие основные виды предельных состояний<sup>2</sup>:

1. потеря несущей способности вследствие обрушения конструкции или возникновения предельных деформаций (R);
2. потеря целостности в результате образования в материале (конструкции) сквозных трещин или отверстий, через которые на необогреваемую поверхность проникают продукты горения или пламя (E);
3. потеря теплоизолирующей способности вследствие повышения температуры на необогреваемой поверхности материала (конструкции) до предельных для данного материала значений (I).



а



б

Рис. 2. Стендовое оборудование: лабораторная электропечь ПЛ 20 (а); приборы для измерения и регистрации параметров (б): 1 – термопары; 2 – теплоизоляционный материал (асбест); 3 – линейка; 4 – опытный образец; 5 – прибор для измерения температуры

При этом предельное состояние по потере теплоизолирующей способности (I) характеризуется повышением температуры на необогреваемой поверхности материала (конструкции):

1. в среднем более чем на 140 °С;
2. в любой точке этой поверхности более чем на 180 °С в сравнении с температурой материала до испытания;
3. более 220 °С независимо от температуры материала до испытания.

<sup>1</sup> ГОСТ 30247.0-94 Конструкции строительные. Методы испытания на огнестойкость. Общие требования.

<sup>2</sup> ИСО 834-75 Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования.

Обозначение предела огнестойкости состоит из условных обозначений предельных состояний для данного материала и цифр, соответствующих времени достижения одного из этих состояний. Регистрация параметров производится с интервалом не более 60 с. Цифровой показатель должен соответствовать числовому ряду: 15, 30, 45 и т.д. Так, обозначение вида REI 30 соответствует пределу огнестойкости 30 мин по потере несущей способности, целостности и теплоизолирующей способности, независимо от того, какое из трех предельных состояний наступит ранее.

В процессе исследования авторами использовалось стендовое оборудование, которое включало в себя приборы учета температуры и времени, лабораторную электропечь ПЛ 20 с максимальной температурой в рабочей камере до 1250 °С (рис. 2).

**Исследование устойчивости микрокомпозиции «жидкое стекло-графит» к воздействию высоких температур. Установление пределов огнестойкости**

Для измерения огнестойкости КМ изготовлено два экспериментальных образца КМ. Первый образец (№1) с размерами 70×35×20 мм (длина–ширина–высота), второй образец (№2) – 70×35×12 мм. Во избежание теплового воздействия с боковых граней и с нижней стороны образцы изолированы теплозащитным материалом (асбестом) (рис. 3, б).

Во время испытания создавался температурный режим в соответствии с ГОСТ 30247.1-94, характеризуемый следующей зависимостью:

$$t - t_0 = 345 \cdot \lg(8 \cdot \tau + 1), \tag{1}$$

где  $t$  – температура в печи, соответствующая времени  $\tau$ , °С;  $t_0$  – температура в печи до начала теплового воздействия (равная температуре окружающей среды), °С;  $\tau$  – время, исчисляемое от начала испытания, мин. Временные интервалы измерений и соответствующие им значения температуры приведены в таблице.

$\tau$ , мин	$t - t_0$ , °С	Допускаемое отклонение, %
5	556	±15
10	659	±15
15	718	±10
30	821	±10

Таблица. Температурный режим для испытаний на предел огнестойкости в печах

В ходе эксперимента осуществлялось тепловое воздействие в режиме монотонного нагрева на верхнюю поверхность образцов в электропечи ПЛ 20. Температура среды в печи измерялась термопарой блока управления лабораторной печи. Учет температуры на необогреваемой поверхности осуществлялся стендовой термопарой, которая располагалась в теплоизоляционном материале (асбесте) в середине экспериментального образца (рис. 3).

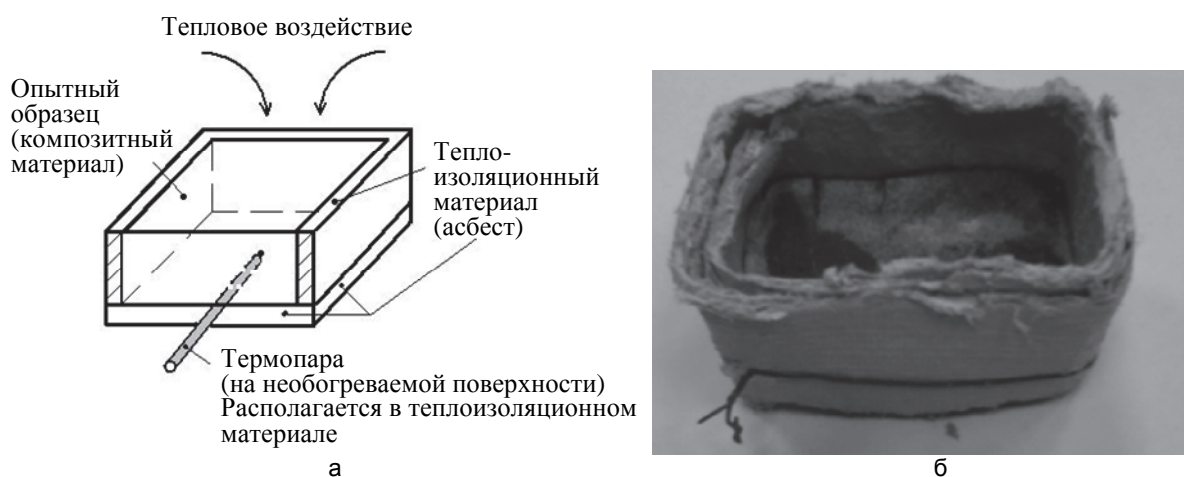


Рис. 3. Экспериментальный образец: схема расположения опытного образца и термопары (а); изображение экспериментального образца с теплоизоляцией (б)

На рис. 4 показана зависимость температуры на необогреваемой поверхности от времени теплового воздействия для опытного образца толщиной 20 мм.

Таким образом, экспериментально установлено, что при одностороннем нагреве опытного образца КМ «жидкое стекло–микрочастицы графита» с геометрическими размерами 70×35×20 мм интервал времени от начала теплового воздействия до наступления предельного состояния составил 15 мин. При этом

измеряемая температура на необогреваемой поверхности за рассматриваемый промежуток времени не достигла 220 °С, что соответствует предельному состоянию по потере теплоизолирующей способности П15. Следовательно, исследуемый КМ способен сохранять несущие и ограждающие функции. Тем самым подтверждается его огнестойкость.

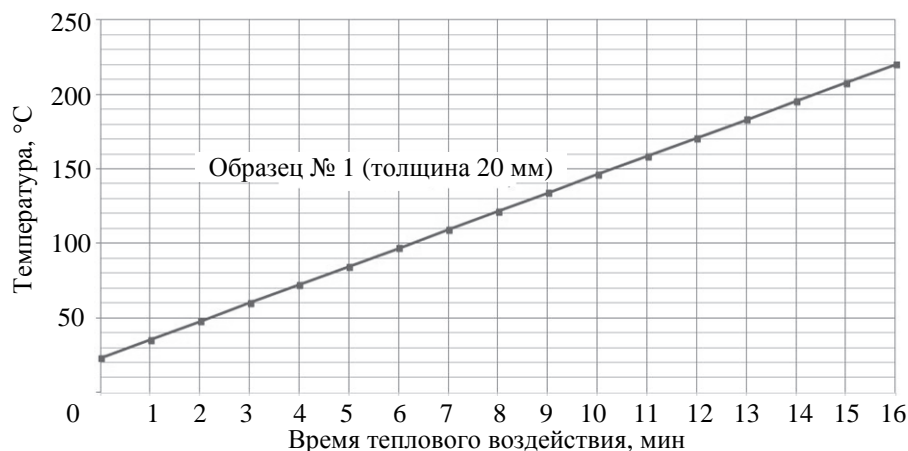


Рис. 4. Зависимость температуры на необогреваемой поверхности от времени для опытного образца композитного материала «жидкое стекло–микрочастицы графита»

Результаты показывают и доказывают эффективность использования и практическую применимость композиции на основе жидкого стекла с частицами графита микрометровых размеров, в том числе конечного изделия, например, покрытия для технических устройств пожарной безопасности, а также для повышения предела огнестойкости строительных конструкций.

Для подтверждения сделанных выводов проведены дополнительные исследования: определение состава и структуры КМ после испытаний, установление числа фаз в исследуемом образце и их идентификация на основе рентгеноструктурного анализа и спектрального анализа методом электронной микроскопии (рис. 5, 6).

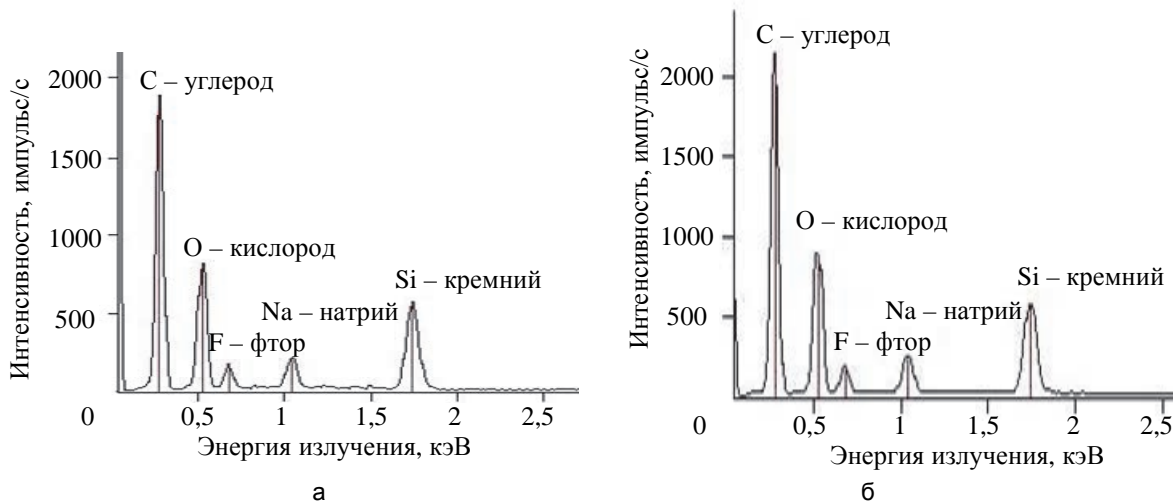


Рис. 5. Спектр излучения образца композитного материала: прогретого до 718 °С (а); не подвергнутого прогреву (б)

Результаты электронной микроскопии (рис. 5), полученные на электронном микроскопе Hitachi SU 1510 для двух образцов КМ – прогретого до 718 °С и непрогретого – подтверждают элементный состав.

Из сравнения рентгенограммы КМ, прогретого до 718 °С (рис. 6, а), и рентгенограммы данного опытного образца до его прогрева (рис. 6, б) видно, что положения дифракционных максимумов совпадают и лишь незначительно отличаются по интенсивности. Таким образом, показано, что исследуемый материал способен сохранять неизменный состав и структуру под воздействием высоких температур.

Исследования показали, что исследуемые образцы многофазны. Фаза графита принадлежит гексагональному графиту. Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  находится в кристаллическом состоянии  $\alpha$ -кварц. Изменение фона при  $2\theta=27$  показывает, что в композиции присутствуют также аморфный диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ . Фторид натрия  $\text{NaF}$  имеется в виде кристаллов. Также присутствует фаза натрия кремнефтористого  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в кристаллическом виде.



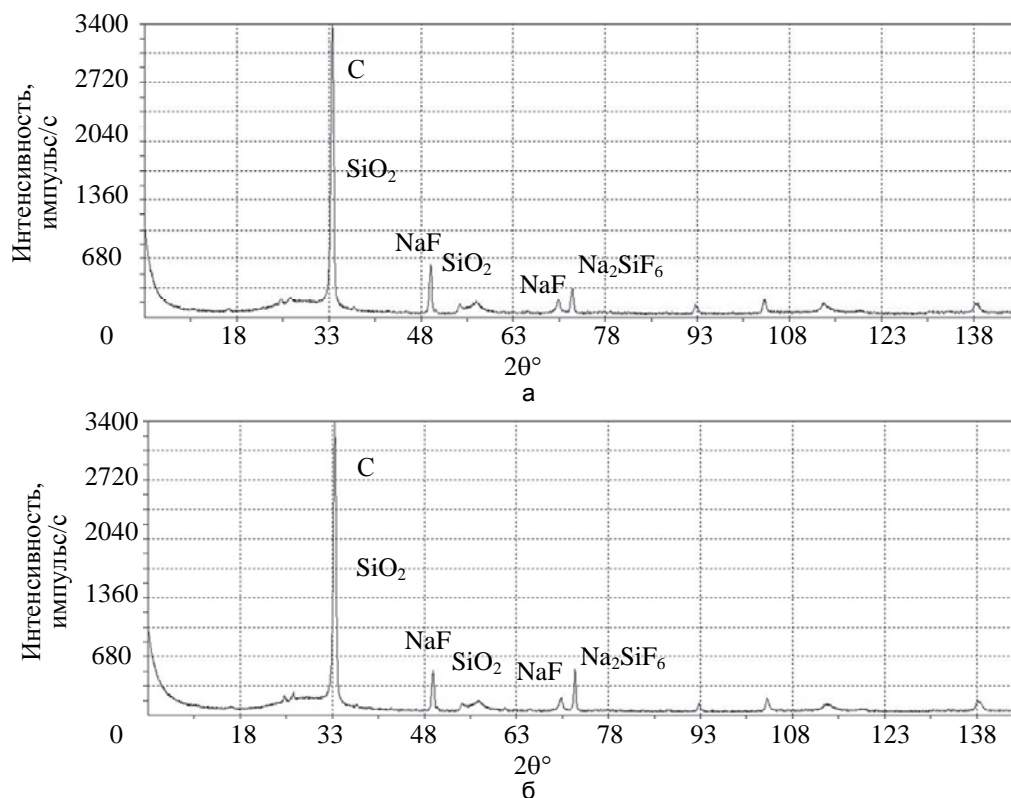


Рис. 6. Рентгенограмма исследуемого образца композитного материала: прогретого до 718 °С (а); не подвергавшегося прогреву (б)

#### Заключение

Исследован композиционный материал на основе жидкого стекла с наполнителем – графитом с размером частиц 1–10 мкм с высоким пределом огнестойкости.

Предел огнестойкости определен по потере теплоизолирующей способности (I) вследствие повышения температуры на необогреваемой поверхности материала до предельных для данного материала значений, которые составляют 220 °С. В соответствии с противопожарными требованиями нормативных документов получен предел огнестойкости I15, который составил 15 мин.

Композитный материал с полученными характеристиками может использоваться в качестве защитного покрытия для строительных конструкций с целью повышения огнестойкости и снижения пожарной опасности. В силу экологической чистоты производства и применения, а также дешевизны и доступности исходных компонентов предложенный материал может производиться в промышленных масштабах.

#### References

- Berlin A.A., Vol'fson S.A., Oshmyan V.G., Enikolopov N.S. *Printsipy Sozdaniya Kompozitsionnykh Materialov* [Principles of Creation of Composite Materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 240 p.
- Volkova V.K. *Teplofizicheskie Svoystva Kompozitsionnykh Materialov s Polimernoj Matritsei i Tverdykh Rastvorov* [Thermophysical Properties of Composite Materials with Polymeric Matrix and Solid Solutions]. Moscow, Nauka Obrazovaniya Publ., 2011, 104 p.
- Karpov Ya.S., Ivanovskaya O.V. *Kompozitsionnye Materialy: Komponenty, Struktura, Pererabotka v Izdeliya* [Composite Materials: Components, Structure, Processing into Products]. Khar'kov, National Aircraft Univ. Publ., 2001, 153 p.
- Khimicheskaya Entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia] / Ed. I.L. Knunyants, N.S. Zefirov. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1998.
- Korenev V.I., Danilov V.V. *Rastvorimoe i Zhidkoe Steklo* [Soluble and Alkali Silicate]. St. Petersburg, Stroiizdat Publ., 1996, 213 p.
- Maluk C., Terrasi G.P., Bisbya L., Stutz A., Hugi E. Fire resistance tests on thin CFRP prestressed concrete slabs. *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 101, part 1, pp. 558–571. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.031

7. Schmid J., Klippel M., Just A., Frangi A. Review and analysis of fire resistance tests of timber members in bending, tension and compression with respect to the Reduced Cross-Section Method. *Fire Safety Journal*, 2014, vol. 68, pp. 81–99. doi: 10.1016/j.firesaf.2014.05.006
8. Amina M.S., El-Gamal S.M.A., Hashem F.S. Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes – clay bricks wastes (Homra) composites cement. *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 98, pp. 237–249. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.074
9. Yue W.W., Tam W.C., Chow W.K. Assessment of radiative heat transfer characteristics of a combustion mixture in a three-dimensional enclosure using RAD-NETT (with application to a fire resistance test furnace). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, vol. 68, pp. 383–390. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.009
10. Kudryashov V.A., Zhikunova T.V. Estimation of the required limits of fire resistance of building structures using fire resistance factor. *Vestnik Komandno-Inzhenernogo Instituta MChS Respubliki Belarus'*, 2013, no. 2(18), pp. 280–285.
11. Ryzhenko V.Kh., Ryzhenko A.V. Design of constructions with required fire resistance. *Proc. Int. Conf. on Actual Problems of Technosphere Safety and Environmental Engineering*. Blagoveshchensk, 2014, pp. 283–287.
12. Minas'yan R.M. Organosilicon glue-sealing materials with improved refractoriness. *Polymer Science. Series D*, 2008, vol. 2, no. 1, pp. 44–45. doi: 10.1134/S1995421209010080
13. Mikhailova G.A. *Razrabotka Siloksanovykh Rezin s Povyshennoi Maslobenzino-, Ognestoikost'yu i Trekingoeroziinoi Ustoichivost'yu*. Dis. Kand. Tekhn. Nauk. Kazan', 2008, 164 p.
14. Eremina N.V. *Ognезashchitnye Kompozitsii na Osnove Zhidkogo Stekla i Mekhanicheski Aktivirovannykh Oksidov Alyuminiya i Magniya*. Dis. Kand. Tekhn. Nauk. Tomsk, 2007, 156 p.
15. Gusev N.G., Klimanov V.A., Mashkovich V.P., Suvorov A.P. *Protection Against Ionizing Radiation. V. 1. Physical Basis of Radiation Protection*. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1989, 512 p. (In Russian)
16. Gostev V.A., Pitukhin E.A., Ustinov A.S., Yakovleva D.A. Thermal insulation properties research of the composite material water glass-graphite microparticles. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2014, no. 3, pp. 82–88.

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| <b>Питухин Евгений Александрович</b> | – доктор технических наук, профессор, профессор, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910, Российская Федерация, Eugene@petrsu.ru |
| <b>Устинов Антон Сергеевич</b>       | – старший преподаватель, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, 185910, Российская Федерация, anton-ustinov@psu.karelia.ru             |
| <b>Eugeniy A. Pitukhin</b>           | – D.Sc., Professor, Petrozavodsk State University, (PetrSU), Petrozavodsk, 185910, Russian Federation, Eugene@petrsu.ru                                   |
| <b>Anton S. Ustinov</b>              | – Senior lecturer, Petrozavodsk State University, (PetrSU), Petrozavodsk, 185910, Russian Federation, anton-ustinov@psu.karelia.ru                        |