

**Р.А. Халилова**  
**ФГБОУ ВПО Уфимский**  
**государственный нефтяной**  
**технический университет**

**R.A. Khalilova**  
**FSBEI Ufa state**  
**petroleum technical university**

Представлены результаты экспериментально-аналитического исследования влияния огнезащитных вспучивающихся красок на огнестойкость и прочностные характеристики металлоконструкций. Приведены результаты испытаний, задачей которых являлось обоснование повышения усталостной прочности стали и жаростойкости изменением структуры металла при нанесении огнезащитных вспучивающихся красок после огневого воздействия. Распределение элементов по сечению шлифа исследуемого стального образца показало, что происходит проникновение алюминия и кремния, входящих в состав краски, в поверхностный слой металла.

The article presents results of experimental analytical research of fire retardant coatings influence on fire resistance and bond performance of metal constructions. There are the findings of tests, the problem of which was the substantiation the fatigue and fire resistance increasing by metal structure change when putting fire retardant blistering coatings after the fire effect, in the entry. Allocation the elements over analyzing steel patterns slice cross-section showed that the penetration of aluminium and silicon incoming into paint composition arise to surface layer of metal.

*Ключевые слова: огнестойкость, огнезащитное покрытие, огнезащитная эффективность, малоцикловая усталость, рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный анализ, микроскопический анализ.*

*Keywords: fire resistance, fire retardant coating, fire retardant efficiency, low-cycle fatigue, X-ray analysis, energy-analysis, microscopic analysis.*

Для современного строительного производства характерно изготовление строительных конструкций и изделий индустриальными методами. Стальные конструкции находят широкое применение при строительстве сооружений нефтегазового комплекса. Эти конструкции отвечают задачам технического прогресса: они надежны, обладают высокими прочностными качествами, обеспечивают высокие темпы изготовления и возведения, благодаря высокой прочности они экономичны по затрате материала, транспортабельны и долговечны. С ростом строительства значительно увеличивается потребление металла в этой сфере.

В то же время элементы стальных конструкций должны отвечать требованиям противопожарной безопасности. Под действием высокой температуры во время пожара несущая способность стальных конструкций резко снижается, а иногда происходит их разрушение. Применение стальных конструкций, выполненных без учета требований огнестойкости, может привести к человеческим жертвам и значительным убыткам. Увеличение пределов огнестойкости стальных конструкций возможно благодаря

использованию различных огнезащитных материалов.

За последние четыре десятилетия среди пассивных средств защиты популярными во многих странах стали вспучивающиеся огнезащитные краски, которые наносятся тонким слоем на поверхность конструкций и в процессе эксплуатации выполняют функции декоративно-отделочного материала. При огневом воздействии образуется пенококк, имеющий объем покрытия во много раз больше первоначального и препятствующий прогреву металла до температуры, при которой конструкция теряет свою несущую способность. При длительном огневом воздействии пенококк постепенно выгорает и по истечении определенного времени, как правило не превышающего 1 ч, механически разрушается и отслаивается от поверхности. Вспучивающиеся краски являются одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области разработки составов для огнезащиты металлических конструкций. Высокая эффективность, возможность использования индустриальных методов нанесения составов на поверхность конструкций обуславливает повышенный интерес к ним. Таким образом, проблема разработки и исследования вспучивающихся красок с повышенными теплозащитными свойствами является весьма актуальной [1, 2].

На основе анализа композиций существующих огнезащитных красок был разработан состав, в котором в качестве вспенивающего компонента используется полифосфат аммония, карбонизирующего вещества – пентаэритрит, наполнителей – диоксид титана и стекловолокно [3].

Для определения эффективности огнезащитного состава проведены огневые (высокотемпературные) испытания. Сущность метода заключается в определении огнезащитной эффективности покрытия при тепловом воздействии на опытный образец и определении времени от начала теплового воздействия до наступления предельного состояния этого образца. Основным критерием оценки огнезащитных свойств является время прогрева образца до критической температуры (500 °С для стали) при тепловом воздействии на него со стороны огнезащитного покрытия.

В качестве образца использовались стальные пластины (размерами 165×165 мм, материал сталь Ст.3 ГОСТ 380-94), на которые наносились исследуемые покрытия разной толщины (от 1 до 3 мм).

В процессе проведения испытаний регистрируются следующие показатели:

- время наступления предельного состояния;
- изменение температуры в экспериментальной камере;
- поведение огнезащитного покрытия (вспучивание, облупливание, отслоение, выделение дыма, продуктов горения и т. д.);
- изменение температуры металла опытного образца.

Термоэлектрические преобразователи регистрировали температуру в печи и на образцах. При воздействии теплового потока до 50 кВт/м<sup>2</sup> в течение двух часов прогрев образцов до критической температуры 500 °С не наступил.

Результаты температурных испытаний, представленные на графике (рисунок 1), показали, что при нагреве образца в диапазоне температур от 20 до 70 °С разница температур составляет 20-30 °С, а при нагреве образца свыше 600 °С – разница в 200 °С.

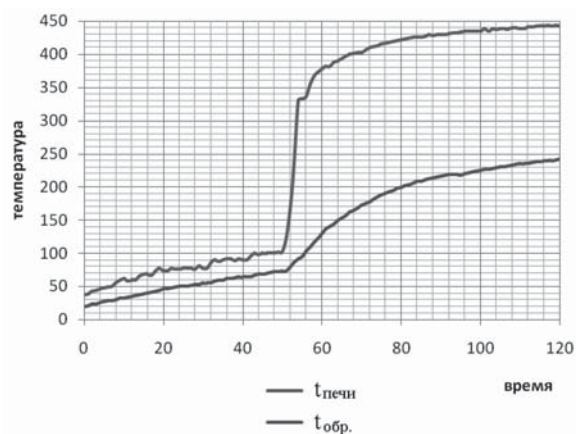


Рисунок 1. Изменение температуры

Таким образом, время наступления предельного состояния образца составляет более двух часов и вспучивающийся состав относится к первой группе огнезащитной эффективности.

Для исследования влияния огнезащитных вспучивающихся красок на свойства металла защищаемой конструкции были выбраны огнезащитные вспучивающиеся краски, получившие широкое распространение при огнезащите строительных конструкций: на основе органического связующего (далее – ОВК №1) и на водной основе (ОВК №2).

Для сравнения прочности и ресурса стальных образцов с огнезащитным покрытием и без покрытия после воздействия высоких температур были проведены испытания на малоцикловую усталость. Принятая в исследовании методика расчета малоцикловой прочности базируется на анализе распределения локализованных пластичных деформаций и использовании характеристик сопротивления материала циклическому деформированию и разрушению.

В испытаниях на малоцикловую усталость под действием циклически изменяющихся переменных напряжений (деформаций) происходит процесс постепенного накопления повреждений, приводящих к критической степени искажения решетки в отдельных объемах (зернах) вследствие протекания циклической микроскопической деформации; созданию локальных пиковых напряжений, могущих вызвать разрыв межатомных связей; образованию зародышевых трещин, их развитию и, наконец, разрушению [4].

Испытания образцов разных типов (исходных, с защитой и без защиты) проводились до окончательного излома. Проведенные сравнительные исследования показали, что наибольшее количество циклов до разрушения имеют образцы с защитой, что в 1,3-2,5 раза больше по сравнению с исходными образцами и образцами без огнезащитного покрытия (рисунок 2).

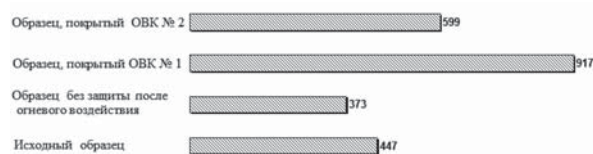


Рисунок 2. Количество циклов до разрушения образцов разного типа

Для дальнейшего исследования свойств стальных конструкций после огневого воздействия проводились исследования структуры материала образцов посредством рентгеноструктурного, рентгеноскопического и микроскопического анализов [5].

Для исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного рентгеновского излучения на исследуемых образцах проводился рентгеноструктурный анализ с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07. Съемку проводили с использованием

излучения  $\text{CuK}\alpha$  и плоского графитового монохроматора. Дифрактограммы снимали при  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА, углах  $2\theta = 40^\circ$ - $140^\circ$ , времени экспозиции 3 секунды, шаге сканирования  $\Delta\theta = 0,1^\circ$ .

Для проведения съемки опытные образцы разрезались с помощью электроискровой резки по плоскости, перпендикулярной оси образца. Полученные после резки поверхности подвергались механической полировке с применением алмазной пасты. Для образцов с огнезащитными покрытиями снималось две дифрактограммы: первая – с механической полировки (т.е. слой краски удалялся), вторая – без механической полировки (слой краски сохранялся).

Исследуемый образец с плоской поверхностью помещается в рентгеновский гониометр (прибор, позволяющий проводить автоматический поворот образца на угол  $\theta$  и счетчика излучения на угол  $2\theta$ ), являющегося частью рентгеновского дифрактометра. Рентгеновский луч направляется на образец под небольшим углом, образец поворачивается автоматически и одновременно с вдвое большей угловой скоростью по кругу движется детектор. На потенциометре или экране монитора регистрируется кривая, по оси абсцисс которой откладывается угол  $\theta$  (или  $2\theta$ ), а по оси ординат интенсивность отраженных лучей. Измеряя углы, соответствующие максимумам интенсивности, определяют межплоскостные расстояния с помощью формулы Вульфа-Брэгга [5].

Анализ распределения интенсивности в дифракционных максимумах позволяет исследовать изменения в кристаллической решетке при изменении химического состава сплава и других процессах, происходящих в структуре металла.

В результате рентгеноструктурного анализа были получены дифрактограммы следующих образцов (рисунк 3): I – исходный образец, II – образец без защиты после температурного воздействия, III – образец с огнезащитным покрытием после механической полировки (удален слой краски), IV – образец с огнезащитным покрытием без механической полировки (с сохранением слоя краски).

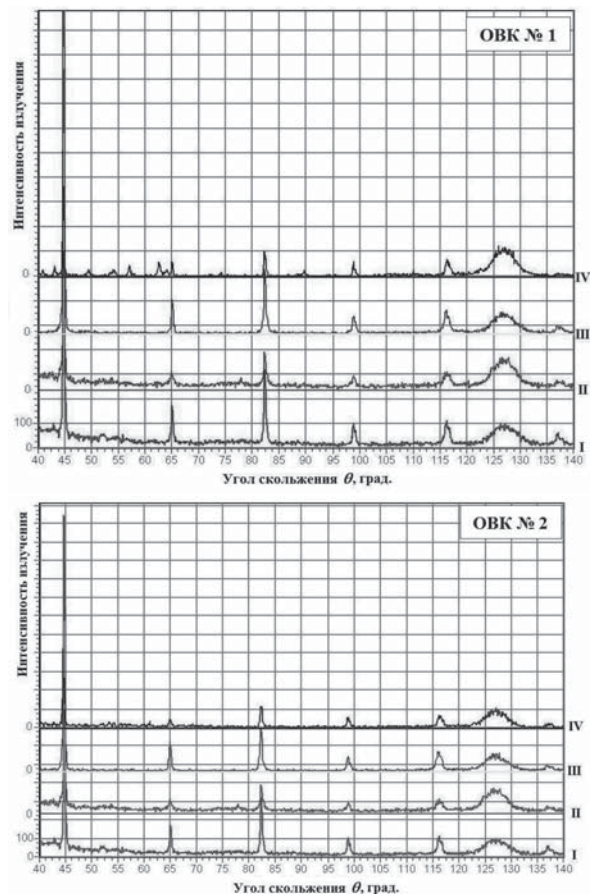


Рисунок 3. Сравнительный анализ спектров разных типов образцов

Сравнительный анализ дифрактограмм различных видов образцов позволил сделать вывод, что на поверхности металла происходят изменения структуры вещества. Внутренняя структура образца с огнезащитой сохранила свое первоначальное строение, так как расположение линий, связанное с расположением атомов, на рентгенограмме I и III образцов схожее.

С целью количественного определения элементов в поверхностном слое исследуемых образцов проводились электронномикроскопические исследования на растровом электронном микроскопе JSM 840A (JEOL, Japan) с микрорентгеноспектральной приставкой для энергодисперсионного анализа Inca Energy 350 (Oxford Instruments, GB).

Для проведения данного исследования подготовлены шлифы из опытных образцов с покрытием и без покрытия после высокотемпературного воздействия. Измерения элементного состава проводились вдоль диаметра шлифов с шагом в 10 мкм. Ускоряющее напряжение электронного зонда составляло 20 кВ, ток зонда 10 А. Диаметр зоны возбуждения характеристического рентгеновского спектра составлял приблизительно 3 мкм.

Информация о химическом (элементном) составе образца получается по спектру возбуждаемого



быстрыми электронами характеристического рентгеновского излучения, которое можно описать как с помощью волнового, так и с помощью энергетического представления.

Энергодисперсионный спектр представляет собой график зависимости интенсивности рентгеновских лучей от энергии и содержит несколько пиков приблизительно гауссовой формы, являющихся характеристическими по отношению к элементам, присутствующим в анализируемом объеме [5].

Для рентгеноспектрального анализа были подготовлены шлифы поперечных сечений образцов с покрытием и без покрытия, подвергнутых температурному воздействию.

Рентгеноспектральный анализ по положению и интенсивности линий характеристического спектра позволил установить количественный состав стали по сечению шлифов на расстоянии 120 мкм от поверхности. Распределение элементов по сечению шлифа показало, что происходит проникновение компонентов краски (алюминия и кремния) в поверхностный слой металла (рисунок 4).

Исследование металлографического шлифа под микроскопом не может дать сведений о расположении атомов, но дает другую ценную информацию о форме и размерах зерен, составляющих структуры.

Для исследования структурных составляющих опытных образцов с покрытием и без покрытий в результате воздействия высоких температур применялся микроскопический анализ с помощью оптического металлографического микроскопа, дающего увеличение 1700 раз, который позволяет характеризовать размеры и расположение различных фаз, присутствующих в сплавах. С этой целью подготавливаются металлографические шлифы исследуемых образцов, которые обрабатываются специальным реактивом для данного класса материалов (для травления шлифов стали использовался реактив Ижевского – спиртовой раствор пикриновой кислоты), фотографируются разные участки шлифа с различными увеличениями и сравниваются с эталонными фотографиями [6].

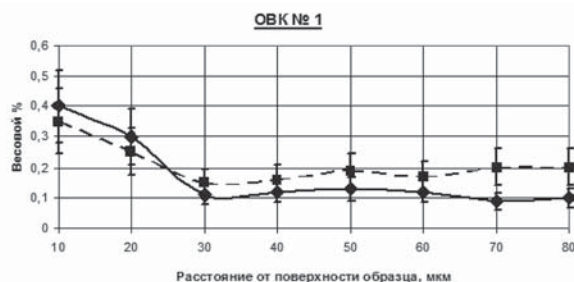


Рисунок 4. Распределение алюминия и кремния по сечению шлифа образцов

Соотношение объемных долей фаз в образцах с защитой после высокотемпературного воздействия оказалось ближе к данному соотношению в исходных образцах, чем в образцах без защиты, что говорит о существенном влиянии температуры на объемное распределение фаз и об эффективности применяемого покрытия.

Полученные фотографии микроструктуры позволяют сделать вывод о том, что металл, имевший до этого микроповреждения, полностью восстановил микроструктуру, соответствующую состоянию поставки металлоконструкции после проведения термообработки. Важным моментом для усредненных свойств образцов в целом при их дальнейшей, именно длительной эксплуатации, является также достаточно приемлемая меньшая разноразмерность микроструктуры для образцов с защитой. По-видимому, именно степень разноразмерности и одновременно более оптимальное сочетание объемных долей фаз, существенно влияющих на зарождение и развитие микротрещин, особенно в зоне края образца, и привело к существенному превышению циклов до разрушения в образцах с защитой после высокотемпературного воздействия по сравнению с другими типами образцов [6].

Таким образом, вопросы влияния различных факторов на повышение огнестойкости строительных конструкций остаются сложными для исследования, поскольку каждый из факторов заслуживает отдельного наблюдения и исследования. В настоящее время наиболее перспективными пассивными средствами защиты металлических конструкций являются вспучивающиеся огнезащитные краски.

Предложенная композиция огнезащитной вспучивающейся краски обеспечивает повышение предела огнестойкости защищаемых металлических конструкций до двух часов.

Результатом исследований механических характеристик стали с огнезащитой после огневого воздействия путем методики расчета малоциклового усталости является повышение количества циклов до разрушения стальных образцов с огнезащитой. Рентгеноструктурный, рентгеноскопический и микроскопический анализы структуры материала образцов показали изменение поверхностной и

сохранением внутренней структуры металла. При воздействии пожара происходит диффузия элементов огнезащитной краски в материал защищаемой конструкции, что приводит к изменениям поверхностной структуры металла.

Тем не менее, проблемы внедрения термopокpытий и регенерации служeбных характеристик металлоконструкций в настоящее время решены не полностью. Прежде всего, это относится к определению возможности использования существующих

значений допускаемых напряжений, по которым проводится расчет ресурса металлоконструкций. Поэтому необходимо проведение длительных циклических испытаний на прочность с целью определения степени влияния термообработки «с и без покрытий» на эксплуатационную надежность металлоконструкций, разработать и испытать оптимальные составы термopокpытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Страхов В.Л., Крутое А.М., Давыдкин Н.Ф. Огнезащита строительных конструкций / Под ред. Ю.А. Кошмарова. М.: ТИМР, 2000. 433 с.
2. Собурь С.В. Огнезащита строительных материалов и конструкций: Справочник. М.: Спецтехника, 2001. 112 с.
3. Корольченко А.Я., Корольченко О.Н. Средства огнезащиты. Справочник. М.: Пожнаука, 2006. 258 с.
4. Терентьев В.Ф. Циклическая прочность механических материалов: Учебное пособие. Уфа: УГНТУ, 2001. 105 с.
5. Фетисов Г.В. Синхротонное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
6. Халилова Р.А., Самиев Р.М. Регенерация служeбных характеристик металлоконструкций при применении огнезащитной вспучивающейся краски // Современные проблемы науки и образования: электронный журнал. 2006. № 3. С. 36-36.

*Халилова Р.А., канд. техн. наук, доцент кафедры «Пожарная и промышленная безопасность», ФБГОУ ВПО УГНТУ  
Khalilova R.A., cand.tech.sci, associate professor of chair «Fire and industrial safety», FSBEI USPTU  
e-mail: khalilovara@mail.ru*