

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ВСПУЧИВАЮЩИЕСЯ КРАСКИ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

EFFECTIVE DISTENDING COVERS FOR FIRE PROTECTION  
OF METAL CONSTRUCTIONS

УДК 614.841.332:  
620.197.6

Хафизов Ф. Ш., Халилова Р. А.

ФГБОУ ВПО Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет

F. Sh. Khafizov, R. A. Khalilova  
FSBEI Ufa State Petroleum Technical  
University

В статье представлен обзор и анализ современных огнезащитных составов. Приведены результаты экспериментально-аналитического исследования влияния огнезащитных вспучивающихся красок на огнестойкость и прочностные характеристики металлоконструкций, результаты которого связаны с 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 review and analysis of modern fire retardant coatings. There are fatigue tests of analysis the influence of fire retardant coatings to properties of metal, the findings of complementary of which are bound up with 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, строительные конструкции, огнезащита, огнезащитное покрытие, малоцикловая усталость, рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный анализ, микроскопический анализ.

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

В хронике происшествий последних лет все более заметное место начинают занимать пожары, особенно пожары на предприятиях нефтегазовой отрасли в связи с опасностью горения нефтепродукта. На нефтегазовых объектах в основном используются металлические конструкции, так как они высокопрочны и долговечны, однако имеют низкий предел огнестойкости — до 15 минут. Для повышения времени от возникновения пожара до наступления предельных состояний по огнестойкости применяют активную и пассивную огнезащиту, т.е. технические мероприятия, направленные на повышение огнестойкости и (или) снижение пожарной опасности зданий, сооружений, строительных конструкций. Активная огнезащита подразумевает использование систем пожарной сигнализации и систем автоматического пожаротушения, пассивная — применение огнезащитных материалов и составов.

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 пенококс, 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 пенококс 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 промышленных 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].

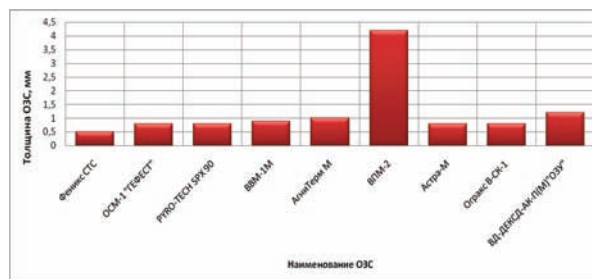
На российском рынке огнезащитных материалов представлены практически все известные типы огнезащитных средств, как российского, так и зарубежного производства. Доля иностранных компаний в 2006 году превысила 60%, и с каждым последующим годом наблюдается их рост на российском рынке огнезащиты. В Российскую Федерацию, огнезащитные материалы поставляются практически из всех стран мира, включая страны ближнего зарубежья (Украина, Беларусь), страны западной (Великобритания, Германия, Франция, Дания, Швеция) и восточной (Сербия, Румыния) Европы, а также США, Китай, Турция, Израиль и др.

В последнее время активно представлены термозащитающие композиции, которые позволяют снизить теплопотери при транспортировке и хранении нефтепродукта.

Для сравнения огнезащитных свойств составов для металлоконструкций были отобраны огнезащитные составы, которые подвергались испытаниям на образцах металлоконструкций двутаврового сечения № 20 (приведенная толщина металла 3,4 мм). В основе данных о расходе огнезащитных составов

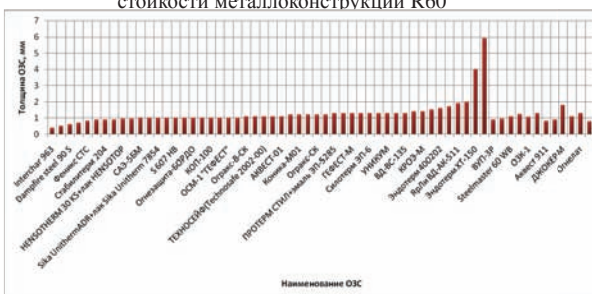
использовалась величина расхода состава, необходимая для достижения сухого слоя покрытия толщиной 1 мм (рисунки 1, 2).

**Рисунок 1.** Толщина покрытия для достижения предела огне-



стойкости металлоконструкции R30

**Рисунок 2.** Толщина покрытия для достижения предела огне-



стойкости металлоконструкции R60

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 [4].

Эксперимент основан на тепловом воздействии на опытный образец и определении времени наступления предельного состояния опытного 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).

Экспериментальная установка выполнена в соответствии с ГОСТ 30402-96 и обеспечивает темпера-

турный режим «стандартного пожара». Температура стальной пластины измерялась с помощью термоэлектрического преобразователя, который устанавливается на необогреваемой поверхности образца.

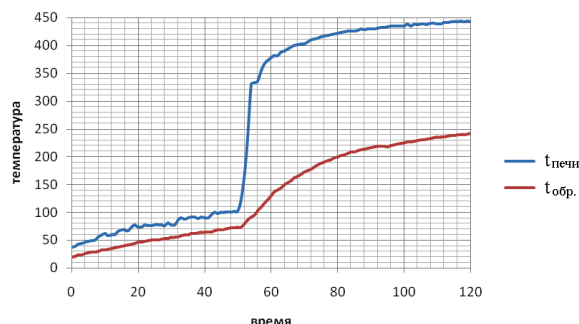
В процессе проведения испытаний регистрируются следующие показатели:

- время наступления предельного состояния;
- изменение температуры в экспериментальной камере;
- поведение огнезащитного покрытия (вспучивание, обугливание, 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 течении двух часов прогрев образцов до критической температуры 500 °С не наступил.

Результаты температурных испытаний, представленные на графике (рисунок 3), 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 3.** Изменение температуры



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

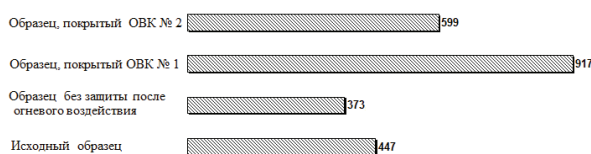
Для сравнения прочности и ресурса стальных образцов с огнезащитным покрытием и без покрытия после воздействия высоких температур были проведены испытания на малоцикловую усталость. Принятая в исследовании методика расчета малоцикловой прочности базируется на анализе распределения локализованных пластичных 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 [5].

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 4).

**Рисунок 4.** Количество циклов до разрушения образцов разного типа



Для дальнейшего исследования свойств стальных конструкций после огневого воздействия проводились исследования структуры материала образцов посредством рентгеноструктурного, рентгеномикрографического и микроскопического анализов [6].

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

Для проведения съёмки 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 [6].

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 (рисунок 5): 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).

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 микроанализатором Inca Energy 350 (Oxford Instruments, GB).

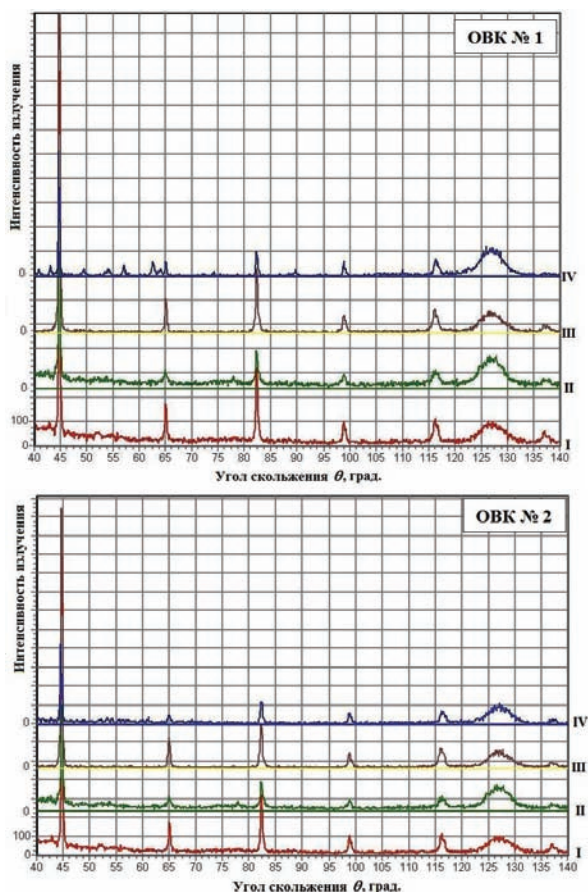
Для проведения данного исследования подготовлены шлифы из опытных образцов с покрытием и без покрытия после высокотемпературного воздействия. Измерения элементного состава проводились вдоль диаметра шлифов с шагом в 10 мкм. Ускоряющее напряжение электронного зонда составляло 20 кВ, ток зонда 10 А. Диаметр 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 [6].

**Рисунок 5.** Сравнительный анализ спектров разных типов образцов



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

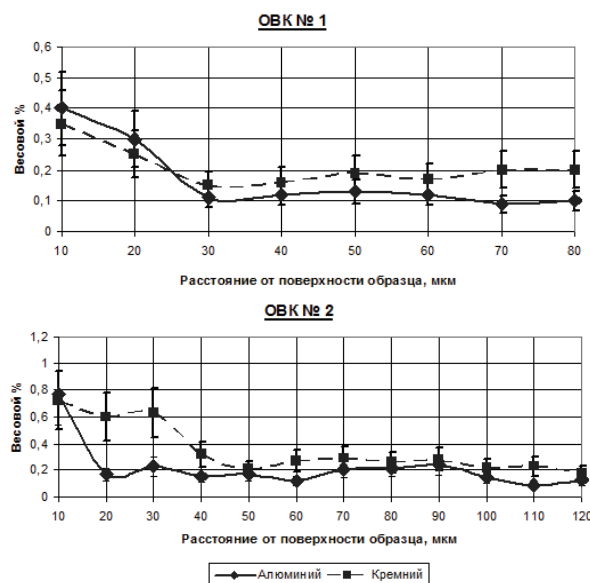
Рентгеноспектральный анализ по положению и интенсивности линий характеристического спектра позволил установить количественный состав стали по сечению шлифов на расстоянии 120 мкм от поверхности. Распределение элементов по сечению шлифа показало, что происходит проникновение компонентов краски (алюминия и кремния) в поверхностный слой металла (рисунок 6).

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 различ-

ных 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 [7].

Соотношение объемных долей фаз в образцах с защитой после высокотемпературного воздей-



**Рисунок 6.** Распределение алюминия и кремния по сечению шлифа образцов

ствия 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 микрповреждения, 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.

Таким образом, вопросы влияния различных фак-

торов 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.

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.

#### 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. НПБ 236-97. Огнезащитные составы для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности.

5. Терентьев В. Ф. Циклическая прочность механических материалов: учеб. пособие. Уфа: УГНТУ, 2001. 105 с.

6. Фетисов Г. В. Синхротонное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: Физматлит, 2007. 672 с.

7. Исследование влияния огнезащитной вспучивающейся краски на свойства стали в условиях воздействия высоких температур/ Хафизов Ф. Ш. и др. // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов: науч.-техн. журн. Уфа: ГУП «ИПТЭР», 2008. — №2. С. 107–108.

*Хафизов Ф. Ш., д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Пожарная и промышленная безопасность», ФГБОУ ВПО УГНТУ  
F. Sh. Khafizov, dr.tech.sci., professor, head of chair «Fire and industrial safety», FSBEI USPTU*

*Халилова Р. А., канд. техн. наук, доцент кафедры «Пожарная и промышленная безопасность», ФГБОУ ВПО УГНТУ  
R. A. Khalilova, cand. tech.sci., associate professor of chair «Fire and industrial safety», FSBEI USPTU*

*e-mail: khalilovara@mail.ru*