

УДК 536.2+614.24

В.Г. ЗВЕРЕВ*, А.В. ТЕПЛОУХОВ**, А.Ф. ЦИМБАЛЮК*

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И ОГНЕЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ¹**

На основе предложенной методики экспериментально исследованы физико-механические характеристики вспучивающегося теплозащитного покрытия. Проведено их сравнение с другими аналогами теплозащитных материалов. Предложена удобная в практическом применении математическая модель для прогнозирования теплового режима защищенных покрытием конструкций, которая замыкается на исследованные характеристики материала. Модель позволяет определять время огнестойкости конструкций в зависимости от внешних условий теплового воздействия. Проведено математическое моделирование нагрева металлической пластины в условиях стандартного пожара и показано хорошее согласование с данными стендовых испытаний по температуре металла под покрытием и временем огнестойкости.

Ключевые слова: вспучивающиеся теплозащитные покрытия, физико-механические характеристики, пенококсы, огнестойкость конструкций.

Введение

Широкое применение в промышленности горючих конструкционных материалов ставит задачу обеспечения их стойкости к экстремальным тепловым воздействиям и, в частности, к воздействию пожаров различной природы, интенсивности и длительности [1]. В настоящее время для этой цели имеется широкий спектр материалов и средств пассивной противопожарной защиты [2]. Среди их многообразия наиболее перспективными являются вспучивающиеся теплозащитные покрытия (ВП) лакокрасочного типа.

Тонкий слой такого покрытия толщиной 1–2 мм способен до 1–1.5 ч обеспечивать огнестойкость подложки. Защитные свойства ВП обусловлены значительным увеличением толщины слоя при нагреве. Образующийся в ходе вспучивания пенококсы имеет низкую плотность, плохо проводит тепло и выступает в качестве защитного барьера между подложкой и газовой средой пожара. Это значительно увеличивает сопротивление теплопередачи и приводит к сильному снижению тепловых потоков, поступающих в подложку. У современных ВП кратность вспучивания составляет 20–40 раз, пористость пенококсы достигает ~ 0.95–0.98, плотность ~ 30–50 кг/м³, коэффициент теплопроводности ~ 0.04–0.1 Вт/(м·К) [1].

Практический интерес к ВП обусловлен наличием минимальных показателей веса и толщины слоя на единицу защищаемой площади, высоких теплоизоляционных свойств пенококсы и возможностью применения промышленных методов нанесения. Резко возросшие в настоящее время требования к огнезащите конструкций требуют разработки и применения новых, более эффективных материалов.

Теплоогнезащитное покрытие СГК-1 [2] активно применяется в промышленности после 90-х годов XX века. Его отличительной особенностью является высокая адгезия к любым поверхностям, вибро- и атмосферостойкость, универсальный характер применения, что позволяет обеспечивать необходимый уровень защиты конструкций. Дальнейшим развитием огнезащитных и эксплуатационных возможностей состава является покрытие СГК-2 [3]. Расширение сферы его применения требует исследования физико-механических свойств, проведения лабораторных и стендовых испытаний, развития математических моделей для прогнозирования состояния конструкций при воздействии пожара.

Цель данной работы – разработка инженерной методики исследования физико-механических свойств вспучивающихся теплозащитных покрытий, интегрально характеризующих процесс вспучивания, а также математической модели для прогнозирования огнезащитной эффективности покрытия, времени стойкости конструкций и оптимизации их защиты при экстремальных тепловых воздействиях пожаров.

¹ Работа выполнена по госзаданию № 9.1024.2014/К Минобрнауки РФ.

Исследование физико-механических характеристик вспучивающихся теплозащитных покрытий при изотермическом нагреве

Вспучивающиеся покрытия обычно представляют собой многокомпонентные композиции, так как для их функционирования требуется обеспечение многих практически важных факторов – адгезии, газообразования, вспучивания, прочности пенококса и т.д. Физико-химические процессы, сопровождающие вспучивание, равно как и рецептуры большинства используемых на практике составов, отличаются большим многообразием и, как правило, неизвестны. В то же время ВП имеют общую закономерность, связанную с увеличением толщины слоя (объема) при нагреве. Поэтому при их изучении необходимо опираться на характеристики, которые интегрально характеризуют вспучивание и могут быть легко и достоверно получены в рамках простого лабораторного эксперимента. В качестве таковых могут выступать кратность вспучивания и масса образца ВП при изотермическом нагреве.

Для их определения применялась методика, основанная на методе термостабилизированных состояний материала. Ранее она апробировалась на других ВП, в частности СГК-1 [4]. Образцы материала в виде таблеток толщиной от 4 до 6 мм, диаметром от 6 до 12 мм помещались в тонкостенные термостойкие трубки (колбы) и выдерживались в течение ~ 20 мин в муфельной печи в атмосфере инертного газа (азот) при заданной температуре T , которая поддерживалась автоматически с погрешностью ± 5 К. Ее диапазон составлял от 300 до 900 К с шагом 50 К. Данная постановка эксперимента позволяет обеспечить расширение (вспучивание) покрытия в одном направлении, что значительно упрощает расчет деформации и изменения объема материала при нагреве. Для исключения случайных факторов, определения доверительных интервалов и оценки погрешности результатов измерений при одной и той же температуре выдерживалось от 3 до 5 образцов.

В зависимости от температуры термостатирования наблюдались различные состояния покрытия. При $T \sim 170$ °С изменение объема составило ~ 8 раз при сравнительно плотной структуре материала, при более высоких $T > 300$ °С имело место более чем 20-кратное увеличение объема с образованием рыхлой структуры пенококса в виде вытянутых вспученных нитей. Таким образом, каждой температуре термостатирования соответствует вполне определенный объем, структура и масса образца материала, что отвечает квазиравновесному протеканию процессов деформации и разложения.

После термостатирования образцы взвешивались (с погрешностью $\sim 10^{-6}$ кг), измерялись ($\sim 10^{-4}$ м), определялись масса m и длина (толщина) h , находились их изменения и относительные величины:

$$dm = m - m_0, \quad dh = h - h_0, \quad \bar{m} = m / m_0, \quad \theta = dh / h_0, \quad \bar{\theta} = 1 + \theta,$$

где индекс 0 соответствует исходному состоянию, θ – кратность вспучивания. Использование трубочек позволило фиксировать изменение объема в одном измерении и находить его по текущей длине образца. Определение плотности ρ и пористости ϕ_g пенококса проводилось по формулам

$$\rho = \frac{\rho_0(m / m_0)}{1 + \theta}, \quad \phi_g = 1 - \frac{(m / m_0)}{1 + \theta}. \quad (1)$$

При записи ϕ_g игнорировалась начальная пористость и полагалось, что истинная плотность пенококса совпадает с начальной. Таким образом, пористость в (1) целиком обусловлена потерей массы твердого и вспучиванием материала. Комплекс указанных физико-механических характеристик индивидуален для каждого ВП и необходим для математического моделирования нагрева покрытия.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные для указанных характеристик пенококса покрытия СГК-2 в зависимости от температуры термостатирования. Здесь же для сравнения приведены аналогичные данные по покрытию СГК-1. На рис. 1, а видно, что вспучивание СГК-2 протекает в две стадии, первая имеет место при $400 \text{ К} < T < 600 \text{ К}$, вторая – при $600 \text{ К} < T < 800 \text{ К}$. Далее равновесная кривая вспучивания выходит на асимптоту со значением ~ 24 –25. Начальное расширение покрытия имеет резкий характер и наступает ~ 10 К позднее, чем у СГК-1. Высота первого плато составляет $\theta \sim 16$ (у СГК-1 ~ 10), что является определенным преимуществом состава, так как при этом сильнее блокируется транспорт тепла при низких температурах.

Согласно рис. 1, б, потеря массы покрытия СГК-2 в диапазоне температур $400 < T < 800$ К несколько больше, чем у СГК-1. Конечный выход кокса тем не менее примерно одинаков и составляет ~ 0.52 . Волнообразный характер кривой 2 связан с многостадийностью протекания процесса

термической деструкции покрытия. Следует отметить, что для обоих указанных покрытий в начальный период преобладает вспучивание над выделением газообразных продуктов. Так, при $T \sim 450$ К и потере массы всего в 4–5 % имеет место ~ 14 -кратный рост толщины слоя. Это является основным механизмом формирования огнезащитных свойств покрытия.

На рис. 1, а видно, что изменение плотности покрытия СГК-2 составляет более чем 12 раз на первой стадии вспучивания, на второй – всего 2 раза. При $T \sim 900$ К плотность пенококса приближается к $\rho \sim 20$ кг/м³. Расслоение кривых 1 и 2 плотности наблюдается в диапазоне $T \sim 375$ –450 К. При одинаковой потере массы (< 5 %) для данных материалов это связано с запаздыванием хода кривой вспучивания СГК-2. Кривые 1 и 2 пористости ϕ_g имеют резкий рост до значений ~ 0.9 на первой стадии вспучивания (рис. 1, з). Конечное значение пористости для покрытия СГК-2 составляет $\phi_g \sim 0.98$.

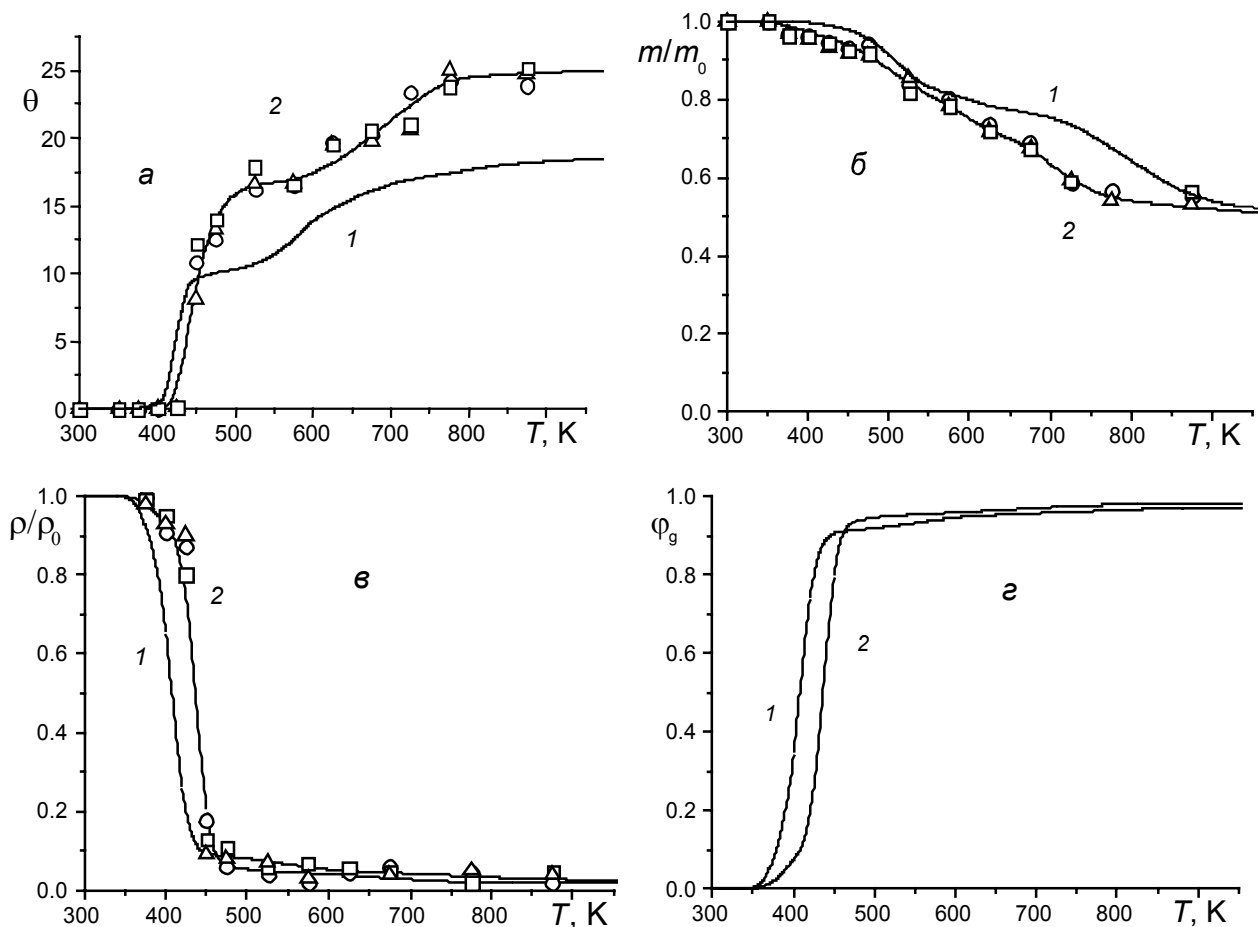


Рис. 1. Кратность вспучивания (а), масса (б), плотность (в), пористость (з) образца покрытия СГК-2 в зависимости от температуры: кр. 1 – СГК-1; кр. 2 – СГК-2; Δ , $\square$, $\circ$ – экспериментальные данные

Рассмотренные характеристики позволяют судить о состоянии и структуре конкретного пенококса, проводить сравнение с аналогичными показателями других ВП и оценивать их огнезащитные возможности. Увеличение вспучивания до $\theta \sim 25$ является определенным преимуществом состава СГК-2. При нестационарной теплопередаче толщина слоя сильно влияет на огнезащитную способность покрытия, так как характерное время прогрева квадратично зависит от этого параметра. Однако дальнейшее увеличение вспучивания нецелесообразно, так как ведет к усилению радиационного переноса тепла в пористой среде и возможному нарушению целостности структуры пенококса ввиду снижения прочности пенококса. Для повышения огнезащитных возможностей состава целесообразно снижение потери массы и повышение прочности пенококса при высоких температурах.

Математическое моделирование нагрева ВП при воздействии пожара

Тепловые процессы в слое огнезащиты будем рассматривать в рамках математической модели нестационарного тепломассообмена [4]. Она применима для широкого круга покрытий и хоро-

шо зарекомендовала себя в практических расчетах. Схема расположения слоев и система координат показаны на рис. 2, а. Покрытие имеет начальную толщину h_0 , подложка – h_b . Будем рассматривать ВП в виде пористой многофазной однотемпературной среды, содержащей твердую и газовую фазы. Считаем, что материал расширяется одномерно, что хорошо отвечает реальному процессу. Слой пенококка не имеет усадки вследствие химического или механического взаимодействия с пламенем пожара.

Не конкретизируя механизмы вспучивания и термической деструкции материала, определим через $\bar{m} = m/m_0$ и $\bar{\theta} = V/V_0$ – относительные изменения массы и объема элементарного образца ВМ. Наряду с эйлеровой (x), будем использовать лагранжевую систему (s) координат, связанную с материалом пенококка.

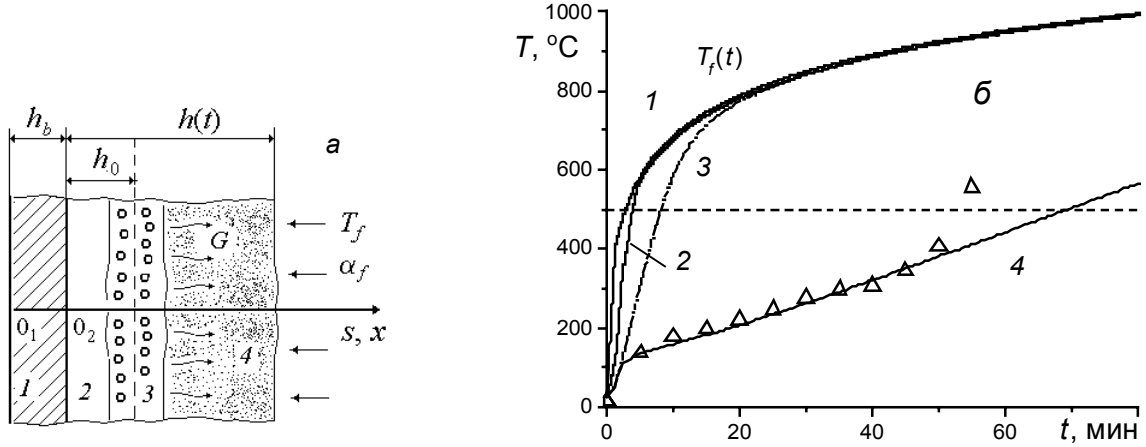


Рис. 2. Схема расположения слоев (а) и результаты расчета нагрева (б) металлической подложки с покрытием СГК-2 при стандартном пожаре, $h_b = 5$ мм, $h_0 = 2.2$ мм: а – 1 – подложка, 2 – исходный материал, 3 – зона вспучивания, 4 – пенококк; h_0 , $h(t)$ – начальная, текущая толщина слоя; G – поток газов фильтрации; б – кр. 1 – $T_f(t)$, температура пожара; кр. 2 – $T_w(t)$, поверхность покрытия; кр. 3 – металл без покрытия; кр. 4 – металл с покрытием; Δ – экспериментальные данные

Применение законов сохранения массы и энергии позволяет получить в лагранжевой системе координат (t, s) следующую систему уравнений [4]:

$$\rho_0 \frac{\partial \bar{m}}{\partial t} + \frac{\partial G_g}{\partial s} = 0, \quad 0 \leq s \leq h_0, \quad x = h_b + \int_0^s \bar{\theta} ds; \quad (2)$$

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} \bar{\theta} \frac{\partial T}{\partial t} + (c_p G)_g \frac{\partial T}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\bar{\theta}} \frac{\partial T}{\partial s} \right) + \rho_0 Q \frac{\partial \bar{m}}{\partial t}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{m}}{\partial t} = -R_s(T, \bar{m}); \quad (4)$$

$$(\rho c_p)_{\text{eff}} = (\rho c_p)_s \varphi_s + (\rho c_p)_g \varphi_g, \quad \varphi_s + \varphi_g = 1, \quad (5)$$

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_s \varphi_s + \lambda_g \varphi_g + \lambda_r \varphi_g, \quad \lambda_r = 4 \varepsilon_{ss} \sigma d_p \bar{\theta}^{-1/3} T^3.$$

Состояние подложки описывается уравнением теплопроводности для инертных материалов

$$(\rho c_p)_b \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_b \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad 0 < x < h_b. \quad (6)$$

Граничные условия для уравнений (2), (3), (6) имеют вид

$$x = 0: \quad \lambda_b \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad (7)$$

$$x = h_b, \quad s = 0: \quad \lambda_b \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\bar{\theta}} \frac{\partial T}{\partial s}, \quad T|_{x=h_b} = T|_{s=0}, \quad G_g = 0; \quad (8)$$

$$s = h_0: \quad \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\theta} \frac{\partial T}{\partial s} = \alpha_f (T_f(t) - T_w) + \varepsilon_{fw} \sigma (T_f^4(t) - T^4); \quad (9)$$

$$T_f(t) - T_0 = 345 \lg(0.133t + 1), \quad \varepsilon_{fw} = [1 + (\varepsilon_w^{-1} - 1) + (\varepsilon_f^{-1} - 1)]^{-1}. \quad (10)$$

Начальные условия для уравнений (2) – (4), (7) соответствуют тепловому равновесию:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad \bar{m} = 1, \quad \bar{\theta} = 1, \quad s = x - h_b. \quad (11)$$

Здесь t – время; G_g – поток газов фильтрации; ρ , c_p , λ – плотность, удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности; Q , R_s – тепловой эффект, скорость термической деструкции покрытия; φ – объемная доля фазы; α – коэффициент теплоотдачи; ε , σ – степень черноты, постоянная Стефана – Больцмана; d_p – начальный диаметр пор. Индексы s , g – твердая, газовая фазы пенококка; w – поверхность покрытия; f – газовая среда пожара; r – излучение; b – подложка; 0 – начальные, eff – эффективные значения.

Уравнение (2), (4) есть закон сохранения массы для ВП в целом и его твердой фазы, (3) – уравнение энергии с учетом фильтрации газообразных. Выражения (5) определяют теплофизические свойства пористой среды, лучистую теплопроводность в порах [1, 5]. Тыльная сторона подложки идеально теплоизолирована (7), на стыке подложка – покрытие имеют место условия сопряжения (8), на поверхности покрытия происходит радиационно-конвективное воздействие «стандартного» пожара (9), температура которого изменяется по закону (10) [1]. Замыкание модели осуществлялось путем определения параметров $\bar{m}$, $\bar{\theta}$ [4].

На рис. 2, б показаны результаты расчета по математической модели (2) – (11) теплового режима стальной пластины толщиной 5 мм, защищенной 2.2 мм слоем покрытия СГК-2 в условиях тепловой нагрузки стандартного пожара (10) [1]. Координата пересечения кривых 3 и 4 с горизонталью $T = 500$ °С (критическая температура для стали, пунктирная линия) дает время огнестойкости пластины. Видно, что не защищенный, но достаточно толстый слой металла не способен противостоять воздействию пожара более 8 мин (кривая 3). Расчетные оценки по математической модели показывают, что применение 2.2 мм покрытия СГК-2 позволяет увеличить время огнестойкости почти до 70 мин (кривая 4), что заметно превышает практически важный часовой порог предела огнестойкости. Как следует из рис. 2, до 50 мин имеет место хорошее совпадение расчета с экспериментальными данными огневых испытаний, регламентированных нормами пожарной безопасности НПБ-236-97. Последующее отличие обусловлено частичным осыпанием в эксперименте поверхностных слоев пенококка покрытия, что не учитывается в математической модели.

Таким образом, исследованные физико-механические свойства огнезащитного покрытия СГК-2 и разработанное программно-методическое обеспечение математической модели могут быть использованы для отработки и оптимизации защиты конструкций от экстремальных тепловых воздействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф. Огнезащита строительных конструкций. Т. 2. – М.: ТИМР, 2000. – 433 с.
2. Собурь С.В. Огнезащита материалов и конструкций: справочник. – М.: Спецтехника, 2003. – 240 с.
3. Состав огнезащитный вспенивающийся СГК-2 /ТУ 7719-171-21366107-02. – М.: Спецэнерготехника, 2002. – 36 с.
4. Zverev V.G., Nismelov V.V., Tsimbalyuk A.F., Gol'din V.D. Modeling heat and mass transfer in intumescent fire-retardant coating // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1998 – V. 34. – No. 2. – P. 198–205.
5. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. – М.: Энергия, 1976. – 392 с.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 09.12.14.

**ОАО «Корпорация «Московский институт теплотехники», г. Москва, Россия
E-mail: zverev@niipmm.tsu.ru; limove@yandex.ru

Зверев Валентин Георгиевич, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., зав. лабораторией;
Теплоухов Александр Витальевич, ведущ. инженер;
Цимбалюк Александр Федорович, к.ф.-м.н., доцент.

V.G. ZVEREV, A.V. TEPLOUKHOV, A.F. TSIMBALUYK

INVESTIGATION OF PROPERTIES AND FIRE PROTECTION EFFICIENCY OF INTUMESCENT COATINGS

On the basis of the proposed original method the physical and mechanical characteristics of the intumescent heat protection coating is investigated experimentally in conditions of isothermal heating. The mass loss, intumescence multiplicity, density, porosity as function of temperature is received. Their comparison with other analogues of heat protection materials is made. The mathematical model convenient in practical application for prediction of the thermal regime of the protected constructions, which is closed on the investigated integral characteristics of the material, is offered. The model allows predicting the time of the fire resistance of constructions, depending on the external conditions of heat action and thickness of protective layer. Mathematical modeling of heating a metal plate in the conditions of a standard fire is made. The good agreement with the data of bench tests on the temperature of metal under the intumescent coating and the fire resistance time are showed.

Keywords: *intumescent heat protection coatings, physical and mechanical characteristics, char, fire resistance of constructions.*

REFERENCES

1. Strakhov V.L., Krutov A.M., Davydkin N.F. *Ognezashchita stroitelnykh konstruksiy* [Fire Protection for Structures] Moscow. Information and advertising Centre "TIMR", 2000, 433 p.
2. Sobur S.V. *Ognezashchita materialov i konstruksiy. Spravochnik* [Fire protection materials and structures. Handbook.]. Moscow, Spetstekhnika Publ., 2003, 240 p.
3. TU 7719-171-21366107-02. *Sostav ognezashchitnyy vspenivayushchiysya SGK-2* [The fire-retardant intumescent composition SGK-2]. Moscow, Spetsenergotekhnika Publ., 2002, 36 p.
4. Zverev V.G., Nesmelov V.V., Tsimbalyuk A.F., Gol'din V.D. Modeling heat and mass transfer in intumescent fire-retardant coating. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1998, vol. 34, no. 2, pp. 198–205.
5. Polezhaev Yu.V., Yurevich F.B. *Teplovaya zashchita* [Heat Shielding]. Moscow, Energiya Publ., 1976, 392 p.