МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ ОРДЕНА "ЗНАК ПОЧЕТА" НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ОБОРОНЫ»

ОЦЕНКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СРОКОВ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Методика

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДЕЛАМ
ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ
И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ ОРДЕНА "ЗНАК ПОЧЕТА"
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ОБОРОНЫ»

ОЦЕНКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СРОКОВ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Методика

МОСКВА 2014

УДК 657.052.78
ББК 38.96
О93

Разработана ФГБУ ВНИИПО МЧС России (д-р техн. наук, проф. *Н.В. Смирнов*; канд. хим. наук *Н.Г. Дудеров*; канд. хим. наук *С.Н. Булага*; канд. техн. наук *Е.Д. Михайлова*; *Н.А. Толпекина*, *М.В. Лезова*, канд. техн. наук *В.В. Булгаков*).

О93 **Оценка огнезащитных свойств покрытий в зависимости от сроков их эксплуатации:** методика. М.: ВНИИПО, 2014. 31 с.

Изложен порядок оценки сохранения огнезащитных свойств покрытий, предназначенных для защиты строительных материалов и конструкций, инженерного оборудования и электрических кабелей.

Методика предназначена для сотрудников Государственной противопожарной службы МЧС России, в том числе судебно-экспертных учреждений и организаций, специализирующихся в области оценки соответствия продукции требованиям пожарной безопасности, испытательных лабораторий, аккредитованных в области испытаний средств огнезащиты, а также организаций и предприятий, выполняющих услуги в области огнезащиты.

Разработана по заданию Департамента надзорной деятельности и профилактической работы МЧС России.

УДК 657.052.78
ББК 38.96

© МЧС России, 2014
© ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 4
1. Общие положения 6
2. Термины и определения 6
3. Объект исследования. Образцы для испытаний 9
3.1. Отбор образцов ОЗП с объекта 9
3.2. Образцы сравнения 11
4. Методы исследования 11
4.1. Визуальный метод 11
4.2. Измерение толщины ОЗП 12
4.3. Определение коэффициента вспучивания покрытия 13
4.4. Экспресс-методы оценки 14
4.5. Термический анализ 15
5. Особенности проведения ТА-исследований 15
5.1. Испытательное оборудование для ТА 15
5.2. Требования к аппаратуре для ТА 17
5.3. Проведение ТА-исследований 17
5.3.1. Калибровка аппаратуры для ТА 17
5.3.2. Подготовка образцов огнезащитных покрытий для ТА-испытаний 18
5.3.3. Процедура испытаний 19
5.3.4. Оформление результатов ТА-испытаний 20
5.4. Анализ результатов ТА-исследований 21
5.5. Критерии сохранения огнезащиты по ТА-данным 22
6. Заключение о степени сохранения огнезащитных свойств ОЗП 23
Литература 24
Приложение 1 26
Приложение 2 27
Приложение 3 30

ВВЕДЕНИЕ

Методика разработана в рамках выполнения темы в соответствии с Единым тематическим планом НИОКР МЧС России на 2008–2010 гг.

Она предназначена для оценки огнезащитных свойств и степени сохранения огнезащитных покрытий для строительных материалов и конструкций, инженерного оборудования и электрических кабелей (далее – объектов огнезащиты) в зависимости от сроков их эксплуатации на объектах.

Актуальность данной методики определяется следующими факторами:

- необходимостью достоверной оценки пожарной безопасности огнезащищенного объекта по истечении определенного времени, которая возможна только после установления степени сохранения огнезащитных свойств покрытий при их эксплуатации (до настоящего времени такой методики не существовало);
- необходимостью повышения качества и объективности заключений о состоянии пожарной безопасности огнезащищенных объектов при проведении различных проверок.

Достоинства термоаналитических методов:

- простота и надежность;
- высокая точность;
- возможность автоматической записи результатов измерений;
- воспроизводимость результатов.

Применение метода термического анализа (ТА) для сравнительной оценки изменения характеристик, определяющих эффективность огнезащитных материалов (покрытия, краски и т. п.), позволит:

- контролировать качество огнезащиты объекта, оценивать степень ее сохранения;

- прогнозировать степень относительной огнезащитной эффективности в конкретных условиях эксплуатации;

- определять значимые ТА-характеристики для инструментальной идентификации огнезащитного покрытия (ОЗП) и установления его идентичности по характеристикам огнезащиты.

Применение данной методики оценки огнезащитных свойств покрытий на объектах огнезащиты в зависимости от сроков их эксплуатации в сочетании с ИПС «Банк данных по идентификационным характеристикам строительных материалов и средств огнезащиты» будет способствовать повышению объективности и достоверности оценки состояния огнезащиты на объектах, результатов контроля.

Методика разработана на основе нормативно-технической литературы, результатов экспериментальных исследований огнезащитной эффективности и теплоизолирующей способности покрытий после различных сроков эксплуатации, действующей нормативно-технической документации в области пожарной безопасности.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Настоящая Методика распространяется на огнезащитные покрытия (ОЗП), подлежащие испытаниям на пожарную опасность или огнезащитную эффективность и/или сертификации в области пожарной безопасности.

1.2. Настоящая Методика устанавливает порядок, правила и методы испытаний.

1.3. Область применения Методики – установление степени сохранения огнезащитных свойств покрытий строительных материалов и конструкций, инженерного оборудования и электрических кабелей в зависимости от сроков их эксплуатации, а также установление их соответствия требованиям нормативных документов.

2. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей Методике применены следующие термины с соответствующими определениями.

2.1. Огнезащита – специальная обработка материалов и конструкций с целью снижения их пожарной опасности и (или) повышения огнестойкости. Огнезащита является одним из способов обеспечения системы противопожарной защиты объекта [1, 2].

2.2. Огнезащитное покрытие (ОЗП) – полученный в результате огнезащитной обработки слой (слои) на поверхности объекта огнезащиты.

2.3. Объект огнезащиты – строительные материалы и конструкции (деревянные и металлические), инженерное оборудование и электрические кабели, на которые наносятся ОЗП с целью снижения их пожарной опасности.

2.4. Огнезащитная эффективность – показатель, характеризующий способность ОЗП снижать горючесть объекта огнезащиты.

2.5. Огнезащитная обработка – нанесение ОЗП на поверхность (окраска, обмазка и т. д.) объекта огнезащиты.

2.6. Техническая документация на ОЗП (ТД) – технические условия, инструкции, руководства и другие документы, устанавливающие требования к ОЗП и их применению.

2.7. Устойчивость к старению – способность нанесенного в результате огнезащитной обработки ОЗП сохранять огнезащитную эффективность при воздействии факторов окружающей среды.

2.8. Срок службы огнезащитной обработки – срок эксплуатации, в течение которого огнезащитная эффективность и состояние нанесенного в результате огнезащитной обработки ОЗП соответствуют требованиям, установленным ТД.

2.9. Микрообразец – количество материала массой не более 0,2 г, достаточное для проведения термического анализа с точностью не менее ± 3 %. В зависимости от типа прибора и метода анализа масса микрообразца может составлять от 1 до 200 мг.

2.10. Термический анализ (ТА) – методы, с помощью которых исследуются те или иные свойства материалов и веществ или протекающие в них физико-химические процессы в условиях программированного воздействия температуры, как функции времени, с использованием аппаратуры термического анализа. Группа методов, объединяющая термогравиметрию, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующую калориметрию и другие.

2.11. Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется термогравиметрическая кривая (изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при нагревании в заданной среде с регулируемой скоростью).

2.12. Термогравиметрия по производной – метод, позволяющий получить первую (ДТГ) или вторую (ДДТГ) производную термогравиметрической кривой по времени или температуре.

2.13. Идентификационные ТА-параметры – значимые характеристики кривых ТА, являющиеся критериями (признаками) идентичности, по которым устанавливается идентичность материалов.

2.14. Кривая нагревания – запись температуры вещества (образца), помещенного в среду, нагреваемую с регулируемой скоростью, в зависимости от времени ($T = f(t)$).

2.15. Скорость нагревания β – производная температуры по времени ($\beta = dT/\tau$).

2.16. Дифференциально-термический анализ (ДТА) – метод, позволяющий регистрировать разность температур ΔT исследуемого вещества и эталона в зависимости от температуры или времени.

2.17. Экстраполированная точка начала или окончания процесса – точка пересечения касательной, проведенной в точке наибольшего наклона, с экстраполированной базовой линией.

2.18. Температура начала разложения – по ГОСТ 29127 [3].

2.19. Идентификация – установление соответствия конкретной продукции образцу и (или) ее описанию (по ГОСТ Р 51293 [4]).

2.20. Значимые характеристики (критерии идентификации) – характеристики кривых ТА, по которым устанавливается идентичность материалов, веществ и средств огнезащиты.

2.21. Качественные характеристики – характеристики кривых ТА, которые дополняют информацию о процессе разложения.

2.22. Максимальная скорость потери массы A, %/мин – амплитуда максимума ДТГ-кривой.

2.23. Относительная амплитуда теплового эффекта J, °С/(мг · мин) – относительная амплитуда максимума ДТА-кривой.

2.24. Относительные тепловые экзо- и эндоэффекты – площадь под ДТА-кривой Q, °С/мг.

2.25. Зольный остаток $m_з$, % – остаточный процент массы при температуре окончания процесса деструкции или указанной температуре T, °С.

2.26. Коксовый остаток $m_к$, %, при 750 °С (850 °С) – остаточный процент массы при температуре окончания процесса пиролиза (в инертной атмосфере) или указанной температуре T, °С.

3. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ

Настоящая Методика распространяется на огнезащитные покрытия (ОЗП) на полимерной и неорганической основе для строительных материалов и конструкций (древесины и материалов на ее основе, композитных материалов), металлических конструкций, инженерного оборудования и электрических кабелей.

3.1. Отбор образцов ОЗП с объекта

Образцы огнезащитных покрытий отбирают с объекта (деревянных, металлических конструкций, кабелей и других) прежде всего с мест, где покрытие имеет видимые изменения состояния поверхности.

При отборе первичной пробы применяют инструмент, способный отделить фрагмент покрытия требуемой площади. Первичную пробу огнезащитных покрытий отбирают в виде небольших монолитных фрагментов.

Образцы ОЗП, отбираемые с металлических конструкций и кабельных изделий, должны каждый иметь площадь поверхности не менее 0,5 $см^2$.

Пробу огнезащитных покрытий, нанесенных на металлические поверхности, снимают до грунта, не захватывая его, а при комбинированном покрытии пробу отделяют вместе с защитным слоем.

Пробы тонкослойных покрытий по древесине или электрокабелю отбирают вместе с подложкой для последующего, более тщательного (под микроскопом) отделения чистого покрытия от подложки (для экспресс-методов и метода ТА).

Огнезащитные пропиточные составы, образовавшие на конструкции тонкий слой покрытия, отбирают со слоем древесины. Отбор проб осуществляется с элементов конструкций в виде прямоугольных фрагментов толщиной не менее 1,5 мм и общей площадью не менее 6 $см^2$, в соответствии с [5].

Для проведения ТА пробы древесины или материалов на ее основе, защищенных с помощью поверхностной огнезащитной пропитки, отбирают в виде среза поверхностного слоя материала толщиной 1,2–2 мм. Пробы отбирают в виде кусочков (фрагментов) площадью не менее 0,5 $см^2$. Для древесины, огнезащищенной с использованием глубокой пропитки, толщина среза материала не нормируется.

Обязательным условием при отборе проб является соблюдение представительности пробы. Первичную пробу огнезащитных покрытий отбирают приблизительно в равных количествах из разных мест объекта огнезащиты.

3.2. Образцы сравнения

При отсутствии данных по огнезащитному материалу, необходимых для проведения сравнительных методов оценки, изложенных ниже, готовят образцы сравнения (далее – эталоны или идентификаторы) из исходных, контрольных ОЗП.

Для получения данных по материалам с неизученным поведением или данных, используемых для прогнозирования срока эксплуатации огнезащитного материала, проводится искусственное ускоренное старение этого материала. Старение осуществляется в соответствии с [6] по методам 1 и 15.

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Испытания и исследования проводятся по следующим направлениям:

- визуальный метод исследования образцов (оценка внешнего вида огнезащитного покрытия);
- определение толщины слоя покрытия и грунта и огнезащитного покрытия на объекте на отобранных образцах;
- определение коэффициента вспучивания отобранных образцов покрытия;
- оценка экспресс-методами;
- термический анализ отобранных образцов покрытия;
- стандартные испытания (при необходимости);
- проведение процедуры искусственного старения (при необходимости).

4.1. Визуальный метод

Визуальный метод контроля осуществляется согласно Руководству [5] для оценки состояния (внешнего вида) ОЗП на объекте и отобранных его образцов до и после проведения испытаний (возможна фиксация в виде фотографий).

При осмотре конструкций и изделий, защищенных составами, образующими на поверхности объекта огнезащиты слой покрытия (лаки, краски, пасты, обмазки и т. п.), определяется отсутствие сквозных трещин, отслоений, других видимых признаков разрушения покрытия, изменений цвета и т. д. Для конструкций и изделий, защищенных пропиточными составами, недопустимо наличие посторонних покрытий и загрязнений.

Образцы, механически отобранные с конструкций объекта, исследуются с помощью микроскопа (например, МБС-12).

4.2. Измерение толщины ОЗП

Толщина слоя нанесенного огнезащитного покрытия на металлических конструкциях измеряется с помощью специальных приборов, обеспечивающих необходимую точность измерений. Для покрытий толщиной до 20 мм рекомендуется использовать магнитный толщиномер (например, «Минитест», «МТ-2007»), ультразвуковые толщиномеры, микрометры. Для измерения толщины покрытий от 10 мм и выше можно использовать штангенциркуль или игольчатый щуп с линейкой. По результатам измерений определяется усредненное значение и минимальное значение толщины покрытия.

Для контроля толщины огнезащитного покрытия, нанесенного на деревянные конструкции, необходимо вырезать образец древесины с покрытием толщиной, превышающей указанную в ТД на данное средство огнезащиты. Толщина нанесенного покрытия на отобранном образце определяется при рассмотрении его в сечении под микроскопом, например МБС-9 и МБС-12, при этом срез образца помещается на прибор типа объект-микрометр (например, ОМОУ 4.2, ГОСТ 7513-75).

Толщину покрытия, нанесенного на изоляцию электрокабелей, контролируют штангенциркулем или микрометром [7], а также, в случае необходимости, аналогично вышеизложенному способу.

Толщина слоя грунта и ОЗП на отобранных образцах определяется при рассмотрении фрагментов каждой пробы из отобранных образцов в сечении излома под микроскопом МБС-12, как и для огнезащитного покрытия.

По результатам измерений определяют среднюю и минимальную толщину огнезащитного покрытия. Следует учитывать, что значение средней толщины, полученное на объекте, не обязательно должно совпадать со значением средней толщины, указанным в сертификате пожарной безопасности (обычно указывается для огнезащитных составов, предназначенных для защиты металлических поверхностей).

4.3. Определение коэффициента вспучивания покрытия

Для определения коэффициента вспучивания покрытия отобранных образцов проводятся испытания согласно Руководству [5].

Образец покрытия помещают в термошкаф при температуре 600 °С и выдерживают в течение 5 мин для получения вспученного слоя.

Коэффициент вспучивания $K_{вс}$ определяется как отношение толщины вспученного слоя h к исходной толщине покрытия h_0:

$$K_{вс} = h/h_0.$$

Измерение h и h_0 проводится в сечениях пяти образцов. Коэффициент вспучивания определяется как среднеарифметическое пяти измерений. Внешний вид образцов до и после испытания можно представить на фотографиях. Результаты измерений приводятся в таблице (прил. 1).

Покрытие считается вспучивающимся, если среднеарифметическое значение коэффициента вспучивания для его образцов составляет не менее 10.

Потеря огнезащитных свойств оценивается при сравнительной оценке коэффициента вспучивания эталонного и исследуемого (с объекта) образцов. Допускается уменьшение среднеарифметического значения коэффициента вспучивания не более чем на 30 % от исходного. При больших отклонениях рекомендуется для уточнения провести исследования методом ТА.

4.4. Экспресс-методы оценки

Сохранение огнезащитной обработки древесины, защищенной пропиточными составами, на объектах оценивают с помощью малогабаритного переносного прибора по ГОСТ Р 53292 [8], предварительную оценку допускается проводить по горючести стружки.

Рекомендации по методике отбора проб даны в 4.2. Сущность метода заключается в оценке огнезащитных свойств (по признакам воспламенения) образцов поверхностного слоя древесины, подвергнутой огнезащитной обработке пламенем газовой горелки. В целях безопасности не допускается проведение таких испытаний непосредственно на месте отбора образцов.

Испытания образцов и оценку результатов проводят согласно методике, изложенной в [8].

Однако оценивать качество огнезащитных лакокрасочных покрытий по древесине согласно данной методике весьма проблематично. Это связано с тем, что сложно отобрать образцы стружки без разрушения покрытия и, кроме того, спорны сами критерии оценки результатов испытаний.

Оценку качества огнезащитной обработки текстильных материалов, защищенных пропиточными составами, на

объектах оценивают экспресс-методом, сущность которого заключается в оценке огнезащитных свойств (по признакам воспламенения) образцов материалов в результате воздействия пламени спиртовой горелки.

Для испытаний необходимо отобрать образцы тканей с огнезащитной обработкой размером 50 × 200 мм, три в направлении основы (по длине текстильного материала) и три в направлении утка (по ширине текстильного материала). Испытания образцов и оценку результатов проводят по методике, изложенной в Руководстве [9].

4.5. Термический анализ

Термический анализ образцов огнезащитного покрытия осуществляется в соответствии с [10, 11].

5. ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ТА-ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения значимых характеристик, необходимых для определения идентификационных ТА-параметров ОЗП, как при первичных ТА-испытаниях – контрольного образца (идентификатора), так и образца сравнения, проводятся преимущественно исследования ТГ, ДТГ, для уточнения поведения материала и получения дополнительных ТА-данных возможно применение методов ДТА (ДСК), а также композиционного анализа.

5.1. Испытательное оборудование для ТА

Для проведения экспериментальных исследований методами термического анализа применяются приборы, удовлетворяющие изложенным ниже требованиям, прошедшие метрологическую проверку и имеющие соответствующий аттестат.

Для оценки огнезащитной эффективности ОЗП используются следующие методы термического анализа:

- термогравиметрический (ТГ);
- термогравиметрический по производной (ДТГ);
- дифференциально-термический (ДТА);
- дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

Используются приборы следующих типов:

- модульные, позволяющие реализовать один метод в одном приборе (например, только ТГ или только ДТА);
- совмещенные, позволяющие реализовать различные методы (ТГ, ДТА или ДСК) с помощью одного прибора;
- с горизонтальным или вертикальным размещением реакционных камер и механизмов весов;
- одно- или двухчашечные.

Программное обеспечение должно представлять зависимость «сигнал – температура» или «сигнал – время» в виде кривой. Особенности и принцип действия ТА-аппаратуры подробно изложены в [10–14].

Для определения характеристик образцов и термоаналитических характеристик исследуемых огнезащитных покрытий предлагается использовать автоматизированные синхронные термоанализаторы «Дериватограф С» и STA 409 PC Luxx, многомодульный термоанализатор Du Pont 2100. Дериватограф позволяет исследовать материалы в том виде, в каком они реально используются на практике, а многомодульный комплекс Du Pont – максимально снижать диффузионную составляющую эксперимента.

Приборы всех типов рекомендуется комплектовать компьютером со специальными прикладными программами с целью одновременного управления работой прибора, наблюдения за ходом съемки в реальном времени, накопления данных (ТГА и ДТА) в виде файлов экспериментов, а также обработки полученных результатов.

5.2. Требования к аппаратуре для ТА

Общие требования:

- конечная температура нагрева образцов – не менее 1000 °С;
- линейная скорость нагревания – в пределах от 5 до 20 °С/мин;
- погрешность измерения температуры – ± 2 °С;
- точность линейности нагрева – не ниже ± 3 % (в диапазоне температур от 50 до 1000 °С);
- установка должна обеспечивать возможность подачи в реакционную зону (тигельное пространство) воздуха или инертного газа (азота, аргона) с расходом от 30 до 120 или 120–400 мл/мин в зависимости от типа прибора и тиглей.

Требования к термовесам:

- диапазон измерения массы – от 1 до 500 мг;
- погрешность измерения массы образца – 1,5 %;
- в термовесах должна быть предусмотрена периодическая калибровка для сохранения требуемой точности измерения.

Требования к аппаратуре ДТА и ДСК:

- конечная температура нагрева – не менее 1000 °С;
- предел измерения разности температур образца и эталона (для ДТА) – не более 0,2 °С;
- калориметрическая чувствительность (для ДСК) – не более 20 мкВт.

5.3. Проведение ТА-исследований

5.3.1. Калибровка аппаратуры для ТА

Калибровка приборов проводится по эталонным веществам, рекомендованным к применению Международным комитетом по термическому анализу (ICTA), и эталонному (поверенному) разновесу [11, 13].

5.3.2. Подготовка образцов огнезащитных покрытий для ТА-испытаний

Для оценки пожарно-технических показателей с применением методов ТА нежелательно измельчать образец.

Из объединенной или усредненной пробы готовят образцы для проведения ТА-испытаний так, чтобы они были представительными для точечной пробы.

Масса, форма и размеры образца для ТА зависят от типа прибора, на котором проводятся испытания, а также от природы материала и его плотности и выбираются в соответствии с условиями первичных испытаний контрольного образца (идентификатора) с учетом рекомендаций для работ на соответствующем приборе, например, в зависимости от класса прибора.

Для многомодульного термоанализатора типа Du Pont используется навеска массой от 2 мг (покрытия на полимерной основе) до 20 мг (покрытия на неорганической основе).

Для совмещенного термоанализатора типа «Дериватограф» используется навеска массой от 10 мг (покрытия на полимерной основе и вспучивающиеся) до 50 мг (покрытия на неорганической основе – для большого тигля).

Для ОЗП с малой потерей массы в процессе термодеструкции – до 10 % от исходной (теплоизолирующие и высоконаполненные) – рекомендуется массу образца выбирать близкой к максимально возможной для используемого прибора. Для вспучивающихся ОЗП масса испытуемого образца должна быть такой, чтобы не допустить его перелив из тигля во время эксперимента.

Рекомендуемая масса микрообразцов для огнезащитной штукатурки – 50 мг.

Требования к приготовлению образцов для термического анализа приведены в ГОСТ Р 53293-2009 [11].

Атмосфера, в которой проводится термоаналитическая съемка, как правило, окислительная (воздух).

5.3.3. Процедура испытаний

При испытании образцов огнезащитных покрытий выполняются следующие условия проведения термического анализа.

Линейный нагрев:

- скорость нагревания – 20 °С/мин;
- температурный диапазон нагревания – от 30 до 950 °С;
- держатель образца – платиновые и кварцевые тигли;
- термопара образца – платина/платинородий;
- атмосфера – воздух, расход газа – 50 мл/мин;
- атмосфера испытаний: для вспучивающихся покрытий на полимерной основе – азот или переменная атмосфера (композиционный анализ: азот – до температуры выхода ТГ-кривой на горизонталь, примерно 750 °С, после 750 °С – воздух), которая чаще применяется при оценке качества текстильных материалов; для остальных покрытий – воздух;
- расход газа в (из) нагревательную камеру (тигельное пространство) от 50 мл/мин (модульные приборы типа Du Pont, Metler, Netzsch) до 400 мл/мин (дериватографы Q и С серии); патрубок, отводящий (подводящий) воздух, должен располагаться в непосредственной близости от исследуемого образца (дериватограф).

При обработке кривых фиксируются:

- процент потери массы Δm при фиксированных температурах от 300 до 500 °С;
- температура образца, °С, при потере 5, 10, 20, 50 % (масс);
- коксовый остаток, %, при 750 и 850 °С;

- зольный остаток, %, при 750, 850 и 950 °С;

- значимые точки максимумов: температура T_{max}, °С; скорость потери массы A_{max}, %/мин;

- точки максимумов и минимумов ДТА (температура максимума T_{max}, °С);

- амплитуда максимума J_{max}, °С /(мин · мг).

5.3.4. Оформление результатов ТА-испытаний

Требования по обработке результатов испытания приведены в стандарте по идентификации твердых веществ и материалов [11].

По результатам обработки рассчитываются средние значения величин $\Delta m_{ср}$, $T_{ср}$, $T_{max\ ср}$, $A_{max\ ср}$ и стандартные (среднеквадратичные) отклонения повторяемости (сходимости) образцов.

Требования к регистрации эксперимента и протоколу испытаний приведены в [11].

Наряду с указанными значимыми идентификационными характеристиками [10, 11] определяются температурные интервалы деструкции, а также ход пологих участков деструкции с невысокими скоростями разложения.

Кроме того, фиксируются внешний вид отобранных образцов, размеры и форма навесок до испытаний, а также форма и размеры остатка после испытаний.

В протоколе испытаний в таблицах приводятся термоаналитические характеристики, необходимые для получения ТА-параметров (прил. 2).

Результаты термического анализа образцов оформляются также в виде графических зависимостей к ним. Характерные усредненные термоаналитические кривые ТГ, ДТГ представлены в прил. 2.

5.4. Анализ результатов ТА-исследований

Для определения сохранения огнезащитных свойств покрытий в процессе эксплуатации проводится следующий анализ.

Сравниваются результаты термического анализа (ТА-характеристики и графические зависимости) для исходного огнезащитного покрытия (эталона, идентификатора) и исследуемого образца.

Подлежат сравнению термоаналитические характеристики и параметры, полученные только при полностью одинаковых условиях эксперимента (отклонение не более 3 %) на приборах одного класса.

При анализе устанавливают следующие факты:

- наличие или отсутствие подобия сравниваемых термоаналитических кривых во всем температурном диапазоне сравнения;

- наличие или отсутствие совпадения количества значимых ДТГ-максимумов (в диапазоне 120–550 °С);

- величины отклонений при сравнении значимых идентификационных характеристик (параметров) образцов исследуемого материала и эталона при использовании экспериментально полученных среднеарифметических величин.

На основании анализа накопленных данных (сравнение результатов ТА-исследований и лабораторных испытаний на огнезащитную эффективность) установлено [15], что основные процессы, определяющие огнезащитную эффективность материала ОЗП, протекают на этапах его деструкции в диапазоне температур от 150 до 550 °С.

Идентификационные характеристики этих процессов приняты показателями качества (эффективности) огнезащитного материала.

Идентификационными ТА-параметрами средств огнезащиты являются определяемые по кривым ТГ, ДТГ и ДТА (ДСК):

- значения потери массы при фиксированных температурах (в интервале 300–550 °С) – для ОЗП на неорганической основе;

- значения температур фиксированных потерь массы для ОЗП на полимерной основе (в интервале 150–400 °С) и для ОЗП на неорганической основе (в интервале 150–300 °С);

- температуры максимумов ДТГ-кривой $T_{\max\ ДТГ}$, °С;

- зольныи или коксовый остаток, %, при температуре окончания процесса деструкции;

- величины амплитуды максимумов ДТГ-кривой ($T_{\max\ ДТГ}$, °С) в интервале температур 150–550 °С, опционально;

- температуры максимумов пиков ДТА ($T_{\max\ ДТА}$, °С) в интервале 150–550 °С, опционально.

5.5. Критерии сохранения огнезащиты по ТА-данным

Для вспучивающихся огнезащитных покрытий предварительным критерием изменения огнезащитной эффективности является изменение высоты пены вспучивающихся в процессе ТА-испытаний образцов огнезащитных покрытий (пример в прил. 1, табл. 2).

По характеристикам ТА-кривых и расчетным ТА-данным материалы сохранили свою огнезащитную эффективность при соблюдении следующих условий:

- зависимости ТГ, ДТГ, а в оговоренных случаях ДТА или ДСК имеют подобный вид:

1) соответственно совпадает количество интервалов деструкции;

2) совпадает количество пиков ДТГ, ДТА или ДСК;

- среднеарифметические значения идентификационных ТА-параметров ОЗП укладываются в доверительный интервал аналогичных параметров эталона (условие идентичности свойств).

В случае частичной (допустимой) потери свойств расхождения среднеарифметических значений термоаналитических идентификационных параметров (в диапазоне 150–550 °С) для испытываемого образца и эталона (для соответствующих видов ОЗП) не должны превышать 25 %.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ О СТЕПЕНИ СОХРАНЕНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ОЗП

Заключение о сохранении огнезащитных свойств покрытия на объекте делается на основании результатов исследований и испытаний по перечисленным ниже методам с учетом установленных критериев.

Предварительная оценка выполняется по результатам визуального осмотра и экспресс-методов контроля.

Для пропиточных покрытий по древесине оценка делается на основе результатов испытаний в соответствии с ГОСТ Р 53292-2009 и 4.4 настоящей Методики.

Для тонкослойных покрытий по дереву, металлу и электрокабелям оценка выполняется на основе результатов испытаний в соответствии с 4.2 и 4.3 настоящей Методики.

Окончательная оценка сохранения огнезащитных свойств покрытия на объекте делается на основе результатов испытаний методом ТА в соответствии с 4.5 и 5 настоящей Методики, по представленным выше критериям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности [Электронный ресурс]: Федер. закон Рос. Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 4 июля 2008 г.: одобр. Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июля 2008 г. (в ред. Федер. законов от 10.07.2012 № 117-ФЗ и от 02.07.2013 № 185-ФЗ). Доступ из справ.-правовой системы «КонсультантПлюс».

2. *Романенков И.Г., Левитес Ф.А.* Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991. 320 с.

3. ГОСТ 29127-91 (ИСО 7111-87). Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре.

4. ГОСТ Р 51293-99. Идентификация продукции. Общие положения.

5. Руководство по оценке качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах. М.: ВНИИПО, 2011.

6. ГОСТ 9.401-91. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.

7. ГОСТ Р 53311-2009. Покрытия кабельные огнезащитные. Требования пожарной безопасности. Методы испытаний.

8. ГОСТ Р 53292-2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний.

9. Способы и средства огнезащиты текстильных материалов: руководство. М.: ВНИИПО, 2004. 29 с.

10. Идентификация твердых веществ, материалов и средств огнезащиты при испытаниях на пожарную опасность: инструкция. М.: ВНИИПО, 2004. 33 с.

11. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.

12. *Пилоян Г.О.* Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964. 232 с.

13. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.

14. *Шестак Я.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 456 с.

15. *Булага С.Н., Дудеров Н.Г., Смирнов Н.В.* Контроль качества огнезащитных работ // Пожарная безопасность. 2004, № 6. С. 51–56.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1

Результаты определения коэффициента вспучивания образцов покрытий до и после старения

Параметр	Номер пробы образцов								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Образец № 1			Образец № 2			Образец № 3		
Толщина образца h_0, мм	0,8	0,9	1,0	1,4	1,5	1,7	1,4	1,7	1,5
Толщина образца h, мм	26	25	27	3	4	4	3	3	3
Среднеарифметическое значение коэффициента вспучивания $K_{вс}$	26			Менее 10			Менее 10		

Таблица 2

Результаты визуального контроля вспучивания образцов ОЗП до и после испытаний методом ТА

Номер образца	Масса образца, мг	Вспучивание* образца	Номер образца	Масса образца, мг	Вспучивание* образца
1	4,6	+	5	5,6	+
2	6,4	++	6	6,2	++
3	5,3	++	7	6,5	++
4	6,4	++	Идентификатор	4,9	++

* Кратность вспучивания образца в тигле:

\+ наблюдается не менее чем 7-кратное вспучивание образца;

++ наблюдается не менее чем 10-кратное вспучивание образца.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты ТА*-испытаний образцов ОЗП для проведения сравнения идентификационных характеристик

Показатель	Обозначение	Значение	
		Идентификатор	Образец
Потеря массы, %, при фиксированной температуре, °С	Δm_{300}	7,7	5,8
	Δm_{400}	38,4	34,7
	Δm_{500}	48,0	44,0
Зольный остаток, %, при T = 850 °С	$\Delta m_{зол}$	33,4	38,9
Температура, °С, при фиксированной потере массы	$T_{5\,\%}$	273	292
	$T_{10\,\%}$	314	319
	$T_{20\,\%}$	338	346
	$T_{50\,\%}$	534	587
Температура максимума/ максимальная скорость потери массы, °С/%/мин	T_{max}/A_{max}	271/3,68	270/2,35
		332/9,97	337/8,14
		375/6,56	373/7,13

*Приведены усредненные (по трем испытаниям) характеристики кривых ТА.

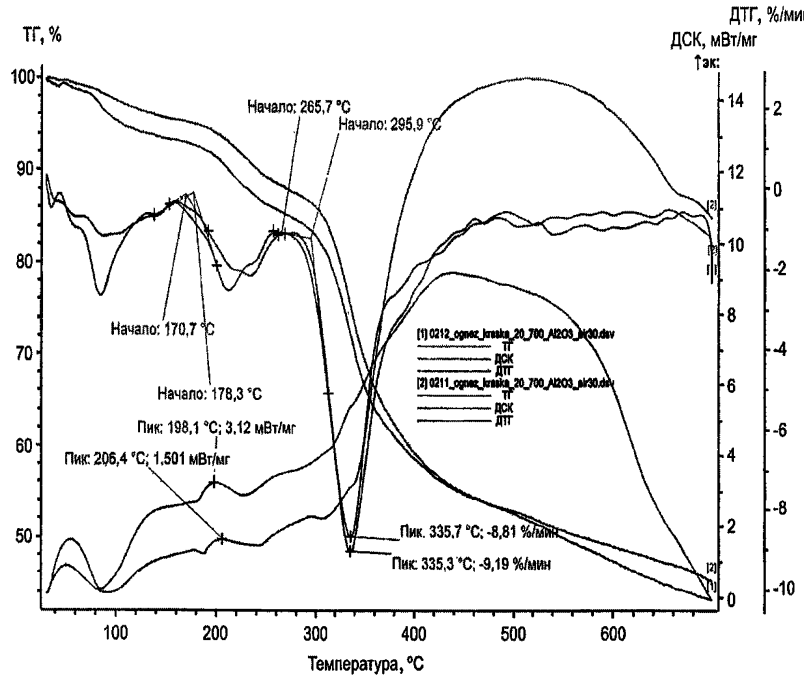

Рис. 1. Термогравиметрические кривые огнезащитных покрытий: исходного (образец № 1) и покрытия с частичной потерей эффективности огнезащиты (образец № 2 после старения):*

1 – ТГ-кривые – потеря массы;
2 – ДТГ-кривые – скорость потери массы;
3 – ДСК-кривые.
Атмосфера – воздух; скорость нагревания 20 °С/мин

* Эксперименты ТА выполнены Г.Н. Дудеровым на автоматизированной термоаналитической системе «Синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx», Netzsch.

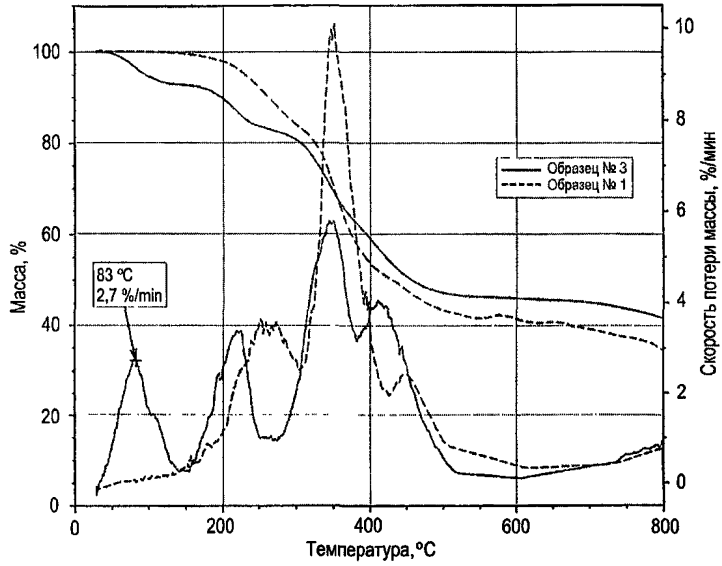

Рис. 2. Термогравиметрические кривые огнезащитных покрытий: исходного (образец № 1) и покрытия с практически полной потерей эффективности огнезащиты после воздействия климатических факторов старения (образец № 3):*

1 –ТГ-кривые – потеря массы;
2 –ДТГ-кривые – скорость потери массы.
Атмосфера – азот до 850 °С, далее воздух;
скорость нагревания 20 °С/мин

* Эксперименты ТА выполнены Ю.К. Нагановским на многомодульном термоанализаторе Du Pont-990.

Рекомендательный библиографический список

Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 188 с.

Павлова С.С., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 118 с.

Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991. 320 с.

Смирнов Н.В., Дудеров Н.Г. Перспективы развития методов оценки пожарной опасности материалов и средств огнезащиты // Юбилейный сборник трудов ВНИИПО / под ред. А.Я. Корольченко. М.: ВНИИПО, 1997. С. 206–231.

Идентификация веществ, материалов и средств огнезащиты перед испытаниями на пожарную опасность / *Н.Г. Дудеров* [и др.] // Материалы Второго международного семинара «Пожаровзрывоопасность веществ и взрывозащита объектов», гостиница «Космос», Москва, 11–15 августа 1997 г. М., 1997.

Результаты и перспективы научно-исследовательских работ по оценке пожарной опасности строительных, текстильных материалов и эффективности средств огнезащиты / *Н.В Смирнов* [и др.] // Юбилейный сборник трудов ФГБУ ВНИИПО МЧС России / под ред. В.И. Климкина. М.: ВНИИПО, 2012. С. 34–57.

ОЦЕНКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СРОКОВ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Методика

Редактор ***Г.В. Прокопенко***
Технический редактор ***Е.С. Матюшкина***
Ответственный за выпуск ***С.Н. Булага***

Подписано в печать 21.07.2014 г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,09. Т. – 70 экз. Заказ № 38.

Типография ФГБУ ВНИИПО МЧС России
мкр. ВНИИПО, д. 12, г. Балашиха,
Московская обл., 143903

gost.e-ecolog.ru