



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ПРОТИВОПОЖАРНОЙ ОБОРОНЫ
(ФГУ ВНИИПО)

Федеральное государственное учреждение
"Всероссийский ордена «Знак Почета»
научно-исследовательский институт противопожарной обороны»
Испытательный центр
ИЦ ФГУ ВНИИПО

Зарегистрирован в Государственном реестре
Системы сертификации ГОСТ Р
Аттестат аккредитации
№ РОСС RU.0001.21.Б508 до 27.08.2014г.



European Group Official Laboratories for Fire testing
Certificate/Membership №: 45
Valid until: 31 December 2014

Испытательная лаборатория
научно-исследовательского центра пожарной безопасности
ФГУ ВНИИПО МЧС России
ИЛ НИЦ ПБ ФГУ ВНИИПО

Зарегистрирована в Государственном реестре
Системы сертификации в области пожарной безопасности
Регистрационный индекс № ССПБ.RU.IH.056 до 26.03.2012г.



Признана Российским морским регистром судоходства
Свидетельство о признании № 10.03583.009
Действительно до: 22.12.2015 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель:



И.Р.Хасанов

2011 г.

Термический анализ
образцов покрытий с
металлоконструкций
машинного зала
Балаковской АС

ОТЧЁТ

О научно-
исследовательской

работе



СОДЕРЖАНИЕ

- **Наименование и адрес изготовителя**
- **Характеристика заказываемой услуги**
- **Характеристика объекта испытаний**
- **Методы испытаний**
- **Испытательное оборудование**
- **Результаты испытаний**
- **Выводы**
- **Исполнители**

1. Наименование и адрес изготовителя

ООО НПО «КРИЛАК ПРОМСТРОЙ», М.о., г. Долгопрудный, ул. Нагорная д.9.

2. Характеристика заказываемой услуги

Термический анализ и идентификация огнезащитных покрытий с металлоконструкций машинного зала блока 1 Балаковской АС.

Основание: г/п №82 от 24.03.2011.

3. Характеристика объекта испытаний

Объекты испытаний:

- образец идентификатор краски огнезащитной «Уникум» (ТУ 2316-027-40366225); представлен заказчиком в необходимом количестве в виде белой суспензии. Испытывался отвержденный образец краски. Приготовление образцов для испытаний проводилось путем нанесения состава краски на фторопластовую подложку и отверждения в течение 48 часов при относительной влажности $60\pm 5\%$;

- образец идентификатор краски огнезащитной «Файэфлек-Крилак»; представлен заказчиком в необходимом количестве в виде белой суспензии. Испытывался отвержденный образец краски. Приготовление образцов для испытаний проводилось путем нанесения состава краски на фторопластовую подложку и отверждения в течение 48 часов при относительной влажности $60\pm 5\%$;

- 18 образцов покрытий машинного зала блока 1 представлены согласно Акта отбора проб(№№ 1-3, 7-12, 18 предположительно краски «Уникум», №№ 4-6, 13-17 предположительно краски Файэфлек-Крилак) в количестве около 150мг каждая белого цвета с грунтовкой в виде отдельных кусков размером от 2 до 15мм;

- 10 образцов покрытий машинного зала блока 1 представлены согласно Акта отбора проб(№№ 1-10 предположительно краски «Уникум») в количестве около 500мг каждая белого цвета с грунтовкой в виде отдельных кусков размером примерно 1.5см^2 и толщиной около 2^{\times}мм .

4. Методы испытаний, испытательное оборудование.

4.1 Термический анализ проводился на термовесах ТГА-951(рис.1а, 1б), входящих в состав термоаналитической системы "Du Pont - 9900"(рис.2) с использованием методических рекомендаций ГОСТ Р 53293-2009.

Условия проведения испытаний: скорость нагревания - $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; температурный диапазон нагревания – от 30 до $925...950^{\circ}\text{C}$; держатель образца - платиновый тигель с

платиновым вкладышем; термопара образца - хромель-алюмель; атмосфера – азот до 800 °С, далее воздух (расход газа - 50 мл/мин); скорость съема информации во время эксперимента - 30 точек/мин. Обработка термоаналитических кривых проводилась с использованием специальных прикладных программ.

Навески для испытаний готовились в виде дисков диаметром 3мм и толщиной 0.3...0.4мм.

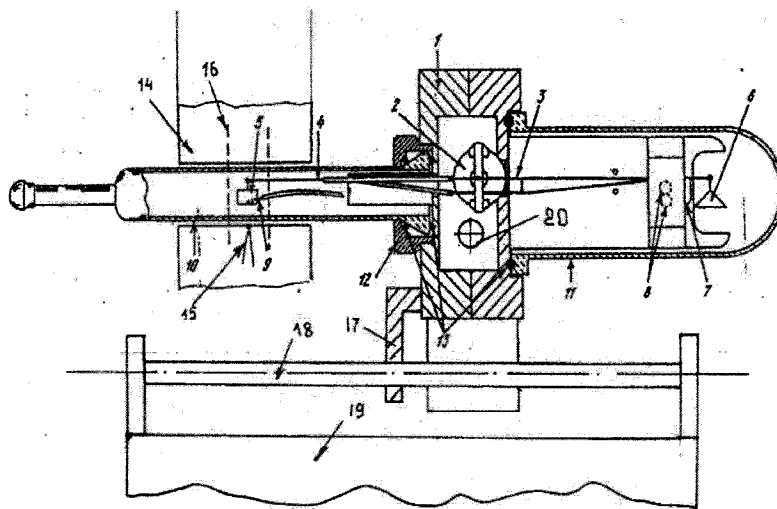


Рис. 1а. Схема термовесов ТГА-951:

- 1 - корпус термовесов; 2- измерительный механизм; 3- задняя часть балансира; 4- кварцевый балансир; 5- платиновая лодочка с образцом;
- 6- противовес; 7- сигнальный флажок; 8- фотоэлемент; 9- термопара;
- 10- кварцевая трубка; 11- оболочка из пирекса; 12- зажимное кольцо с резьбой; 13- прокладки; 14- электропечь; 15- термопара печи;
- 16- зона нагрева; 17- упор для фиксации положения блока термовесов;
- 18 - опорная рейка (салазки); 19 - основание термовесов;
- 20 - отверстие для входа газа.

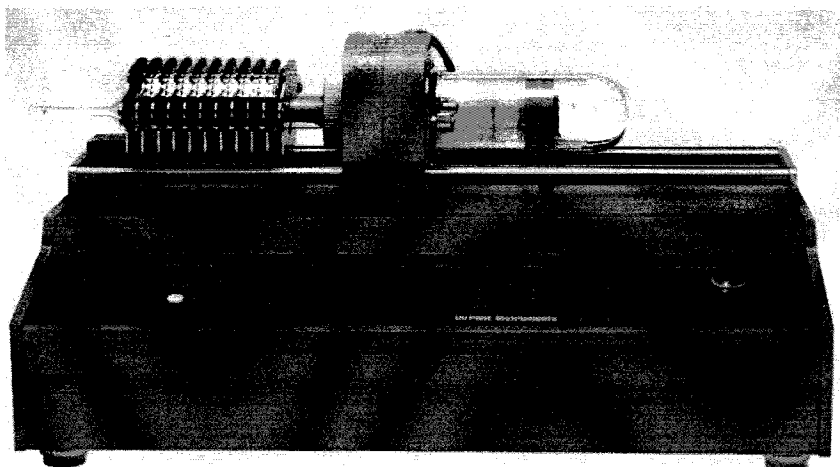


Рис. 1б. Термовесы ТГА-951

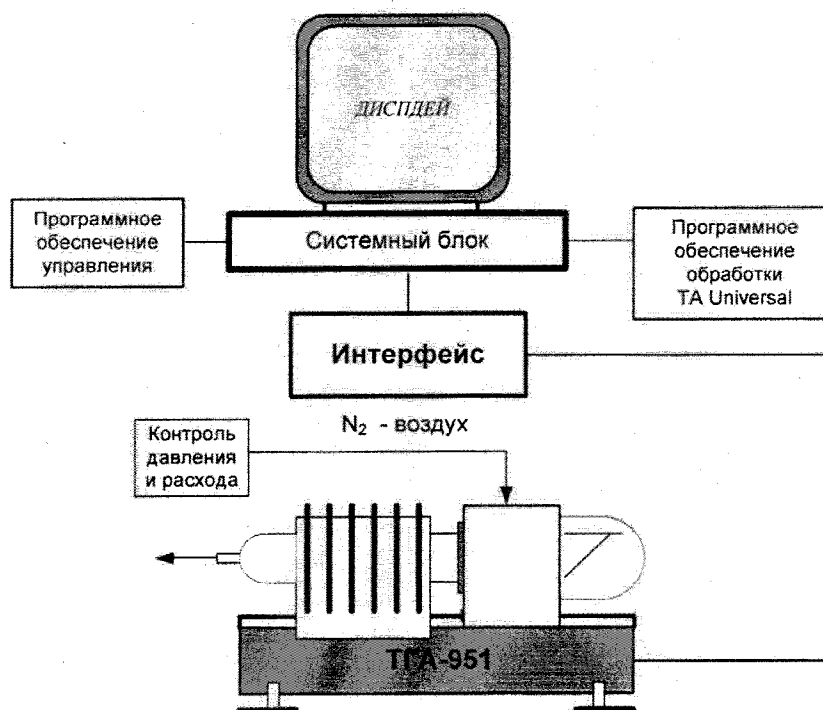


Рис.2. Термоаналитическая система «Du Pont - 9900»

4.2 Испытание по определению коэффициента вспучивания при нагреве

Испытания проводились с использованием дифференциально-термического анализатора ДТА – 850 (см. рис. 3а, 3б, 3в, 3г), входящего в термоаналитический комплекс «Du Pont – 9900» (США). Измерения толщины вспучившегося образца проводились металлической линейкой (погрешность определения ± 1 мм), исходной толщины образца – микрометром (погрешность ± 0.01 мм). Форма образцов – диск диаметром 2.6 мм; толщина – 0.2 мм.

Сущность метода испытаний заключается в определении коэффициента вспучивания - K , которое вычисляется как отношение толщины вспененного образца материала в миллиметрах, полученного при нагреве в течении не менее 30 минут при температуре 475°C к первоначальной толщине образца материала до испытания в миллиметрах. Температура выбиралась по результатам, полученным на термовесах ТГА-951. При определении коэффициента вспучивания использовались детали, показанные на рис. 4.

Коэффициент вспучивания определялся по формуле:

$$K = \frac{\delta_1}{\delta_0}$$

δ_0 , мм – первоначальная толщина образца; δ_1 , мм – толщина образца после вспучивания.

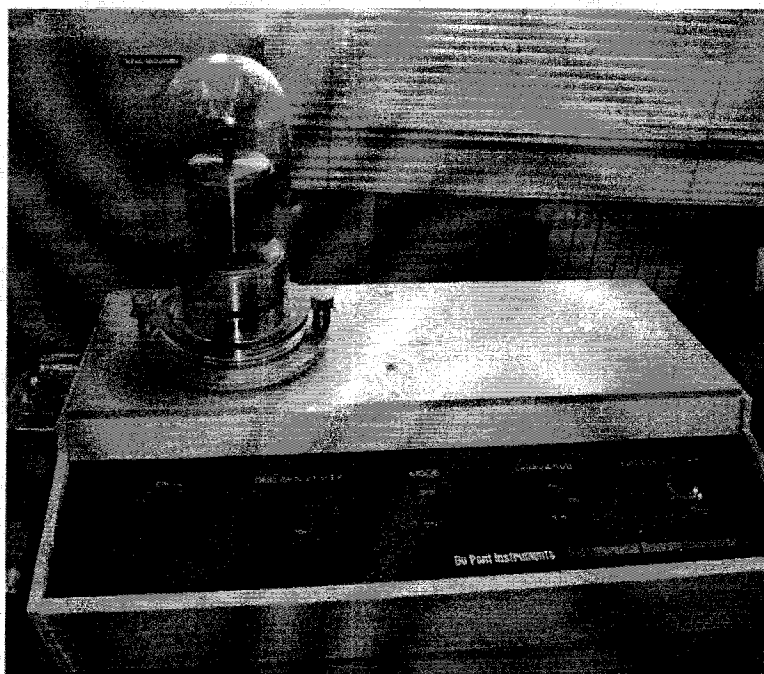


Рис. 3а. Общий вид дифференциально-термического анализатора ДТА-850 (ячейка и приборный модуль)

ПРИЛОЖЕНИЕ

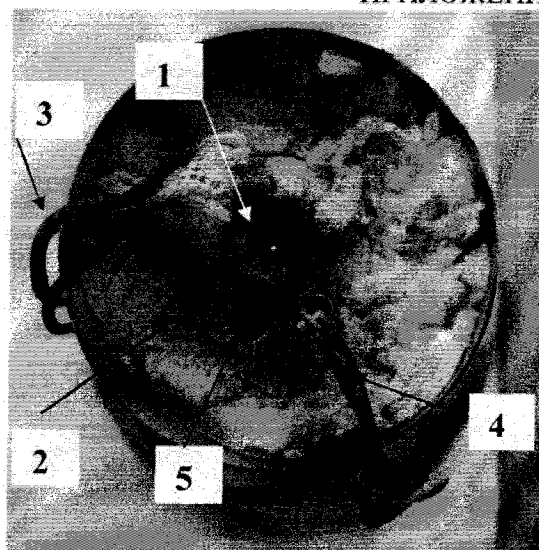
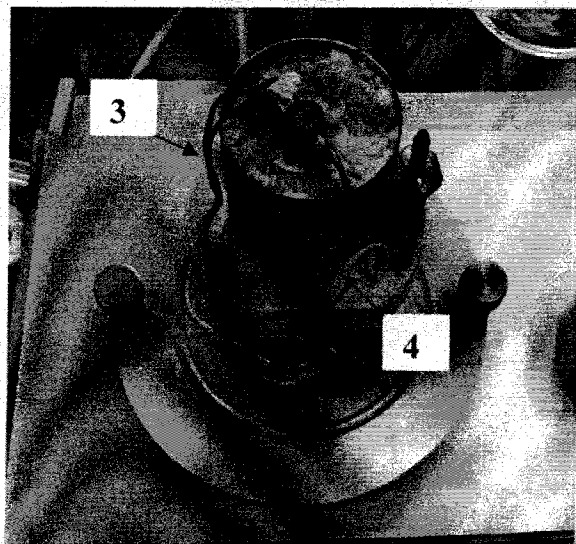


Рис. 3б. Общий вид ячейки дифференциально-термического анализатора ДТА-850
 1 – нагреватель; 2 – серебряный цилиндр; 3 – контрольная термопара;
 4 – термопара образца сравнения; 5 – место для стеклянной капсулы с образцом.

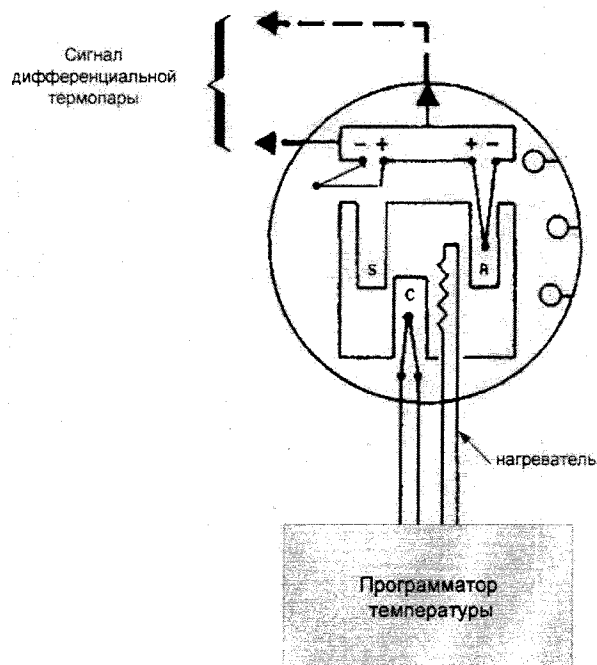


Рис.3в. Схема дифференциально-термического анализатора ДТА-850:

S – место, в которое помещается капсула с образцом;
 R – термопара образца сравнения;
 C – контрольная термопара.

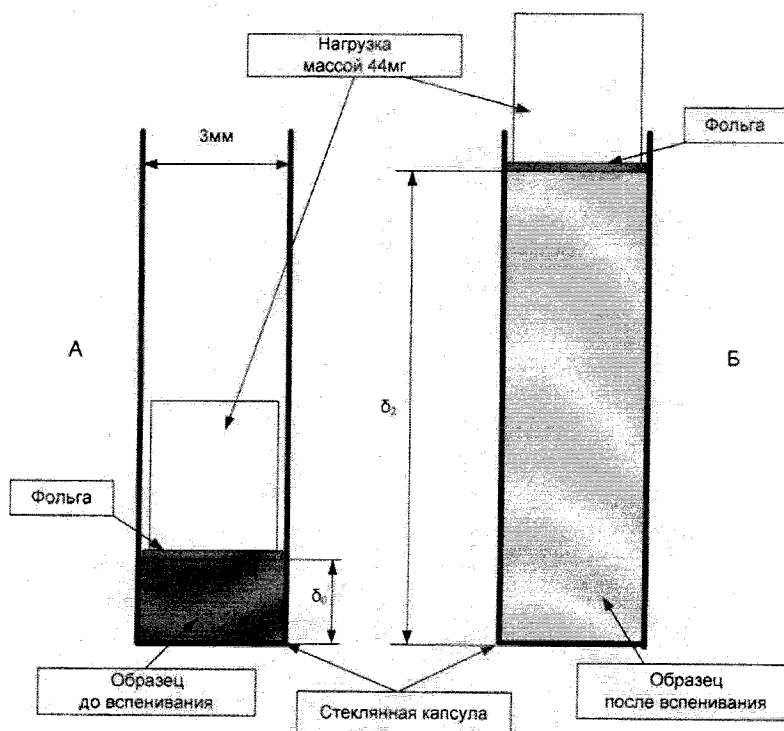


Рис. 3г. Схема расположения образцов материала в капсуле до(А) и после(Б) нагрева в ДТА 850

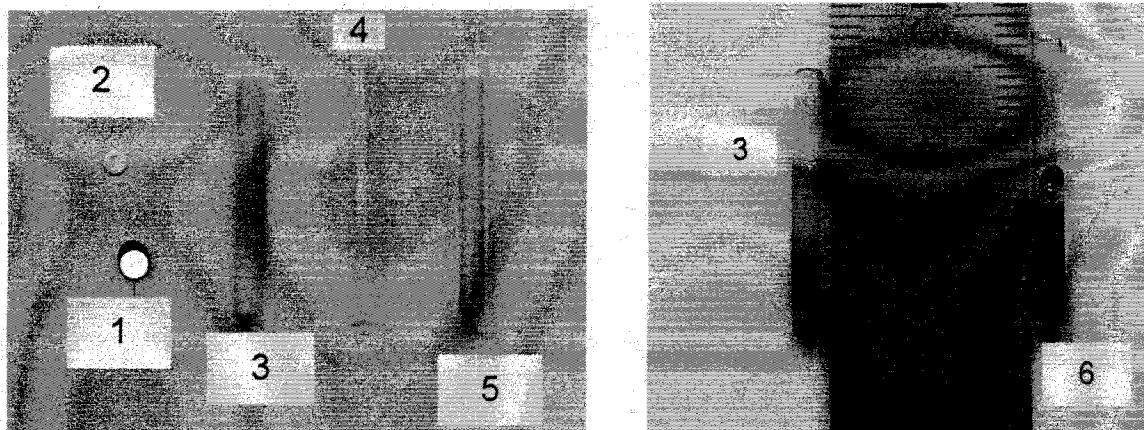


Рис.4. Элементы, используемые при определении коэффициента вспучивания:

1 – образец; 2- алюминиевая фольга; 3 – дополнительный груз; 4 - стеклянная капсула;
5 – дополнительный груз в капсуле; 6 – капсула с образцом после нагревания до 475⁰С.

4.2 ИК-спектральные исследования образцов красок проводились на приборе Nicolet 380(iZ10) с приставкой НПВО(алмаз) (рис.5).

Параметры и схема эксперимента

- диапазон сканирования в инфракрасной области – 4000...650см⁻¹
- количество сканов – 16;
- разрешение – 4;
- окно – алмаз;
- детектор – DTGS KBr;
Программное обеспечение «Omnis»



Принцип работы приставки НПВО

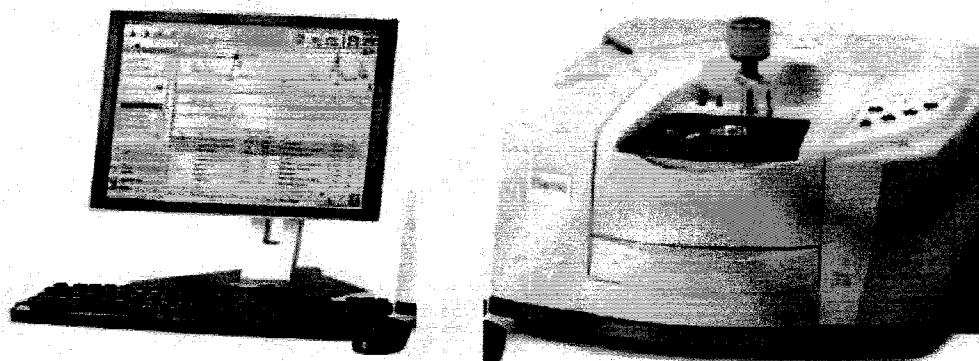


Рис.5. Общий вид ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380(iZ10)

5. Результаты испытаний

5.1. Термический анализ.

Для поступивших на исследования покрытий «Уникум» и «Файэфлекс-Крилак» проведены исследования по ГОСТ Р 53293.

Идентификация образцов материалов проводилась по следующей схеме(табл.1):

Таблица 1

«Уникум» (идентификатор)	«Файэфлекс-Крилак» (идентификатор)	«Уникум» (идентификатор)
18 образцов согласно Акта отбора проб		10 образцов согласно Акта отбора проб
«Уникум» 9 образцов	«Файэфлекс-Крилак» 9 образцов	«Уникум» 10 образцов
№№ 1-3, 7-9, 11,12,18	№№ 4-6, 10, 13-17	№№ 1- 10

Полученные результаты в виде термогравиметрических кривых для образцов материалов идентификаторов сведены в таблицу 2(рис.6) и таблицу 3(рис.7).

Результаты термического анализа покрытия «Уникум»(идентификатор) (таблица 2, рисунок 6)

Таблица 2

Потеря массы(Δm , %)при температуре,°C					Коксовый остаток, % при T=800°C	Зольный остаток, % при T=925°C
	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}		
Δm_{cp}	4.6	16.0	43.3	60.7	35.2	28.5
СКП	0.2	0.8	0.3	0.4	0.9	0.8
Температура (°C) потери массы		$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}		260	330	362	387	441
СКП		6	4	2	2	2
Характеристика ДТГ максимумов в температурном интервале (Температура максимума- T_{max} , °C /максимальная скорость потери массы- A_{max} , %/мин)						
Интервал, °C		30 - 800				
T_{maxcp}/A_{maxcp}		271/3.6		366/8.8		471/4.6
СКП/СКП		3/0.04		2/0.2		2/0.2

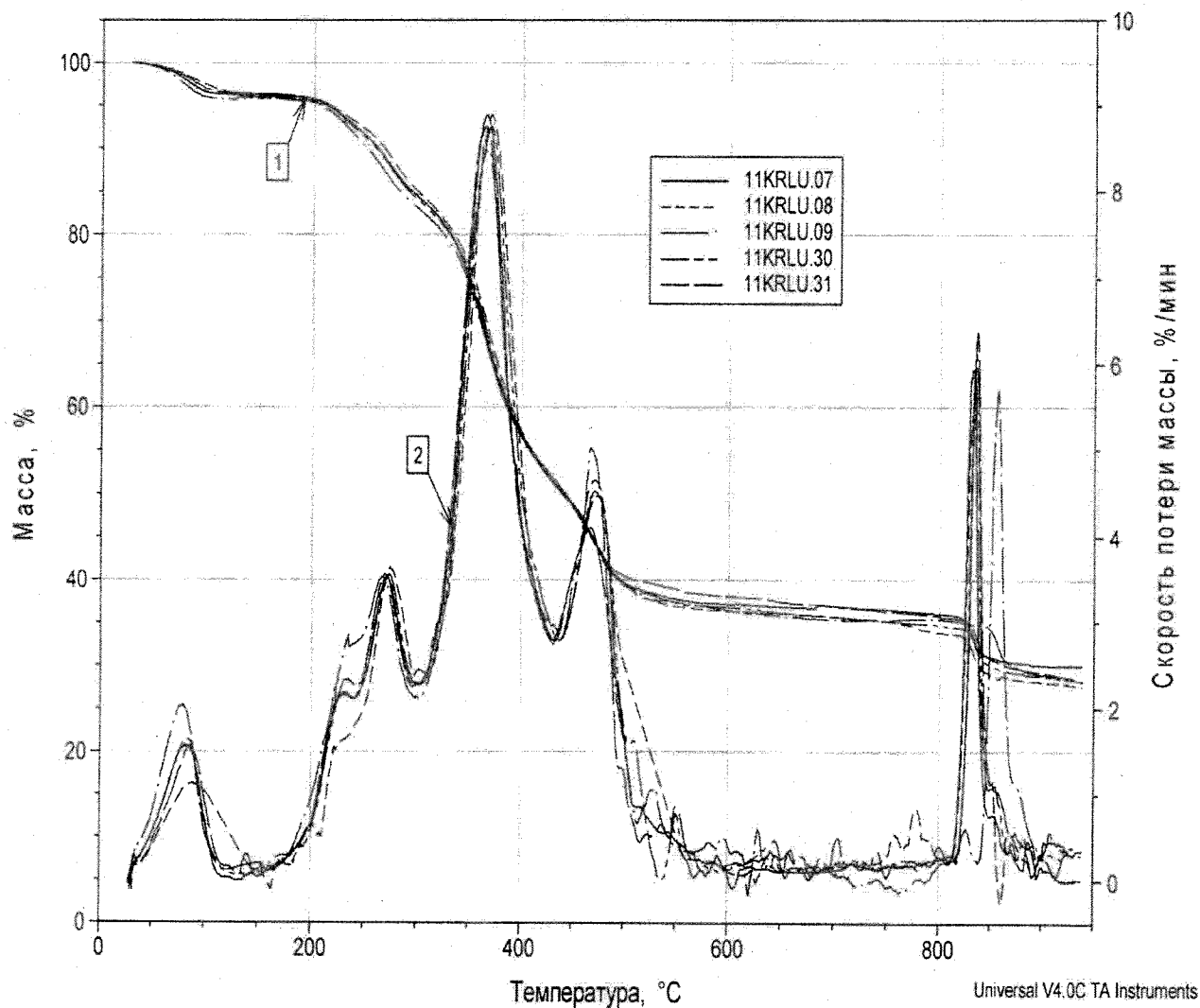


Рис.6. ТГ(1) и ДТГ(2) кривые образцов
краски «Уникум»(идентификатор) (ТУ 2316-027-40366225);
(пять параллельных съемок)
(ск. нагревания – $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, атмосфера – азот до $800\ldots 820^{\circ}\text{C}$ далее воздух)

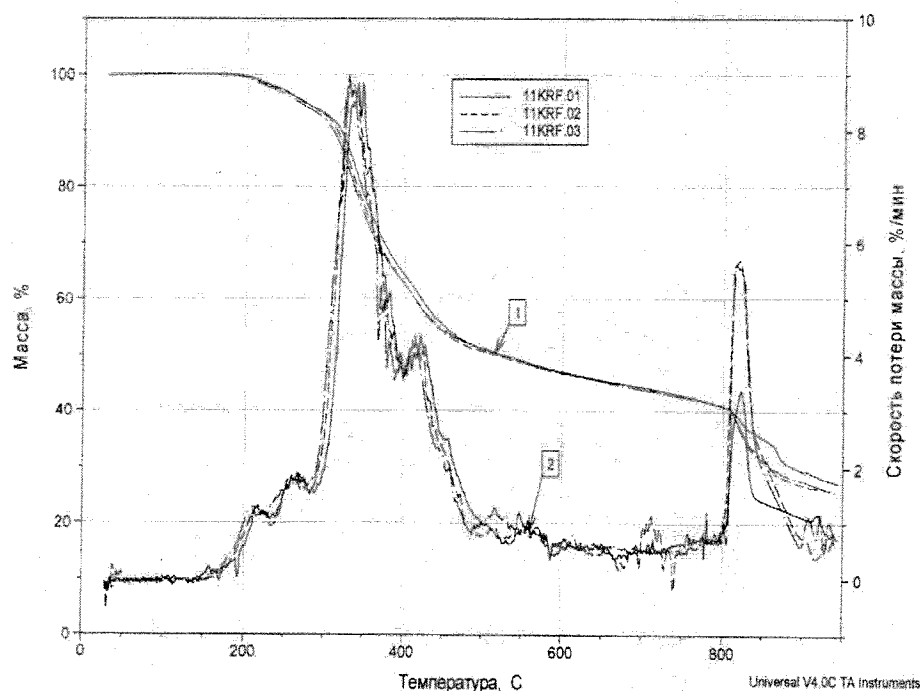
Описание кривых:

- интервал температур $30\ldots 150^{\circ}\text{C}$ характеризуется потерей массы около 4.5% (потеря влаги);
- интервал $150\ldots 600^{\circ}\text{C}$ – основной этап деструкции, потеря массы примерно 60%, три основных ДТГ пика с максимумами при 271 , 366 и 471°C ;
- интервал $600\ldots 800^{\circ}\text{C}$ – этап постоянной скорости деструкции;
- интервал $800\ldots 950^{\circ}\text{C}$ – этап окисления кокса (смена атмосферы азот на воздух).

Результаты термического анализа покрытия «Файэфлек-Крилак»(идентификатор)
(таблица 3, рисунок 7)

Таблица 3

	Потеря массы(Δm , %)при температуре, °C				Коксовый остаток, % при T=800°C	Зольный остаток, % при T=925°C
	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}		
Δm_{cp}	0.33	7.5	36.8	48.8	40.6	26.4
СКП	0.14	0.6	0.92	0.25	0.46	0.9
Температура (°C) потери массы		$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}		314	340	368	415	522
СКП		5	5	5	5	3
Характеристика ДТГ максимумов в температурном интервале (Температура максимума- T_{max} , °C /максимальная скорость потери массы- A_{max} , %/мин)						
Интервал, °C	30 - 800					
T_{maxcp}/A_{maxcp}	217/1.3		262/1.8		334/8.8	
СКП/СКП	5/0.06		4/0.06		6/0.4	



**Рис.7. ТГ(1) и ДТГ(2) кривые образцов
краски «Уникум»(идентификатор)**

(три параллельные съемки)

(ск. нагревания – 20°С/мин, атмосфера – азот до 800°С далее воздух)

Описание кривых:

- интервал 30...600°С – этап деструкции, где потеря массы примерно 55%, четыре основных ДТГ пика с максимумами при 217, 262, 334 и 416°С;
- интервал 600...800°С – этап постоянной скорости деструкции;
- интервал 800...950°С – этап окисления кокса(смена атмосферы).

Результаты термического анализа покрытий «Уникум»
(образцы №№ 1-3, 7-9, 11,12,18)

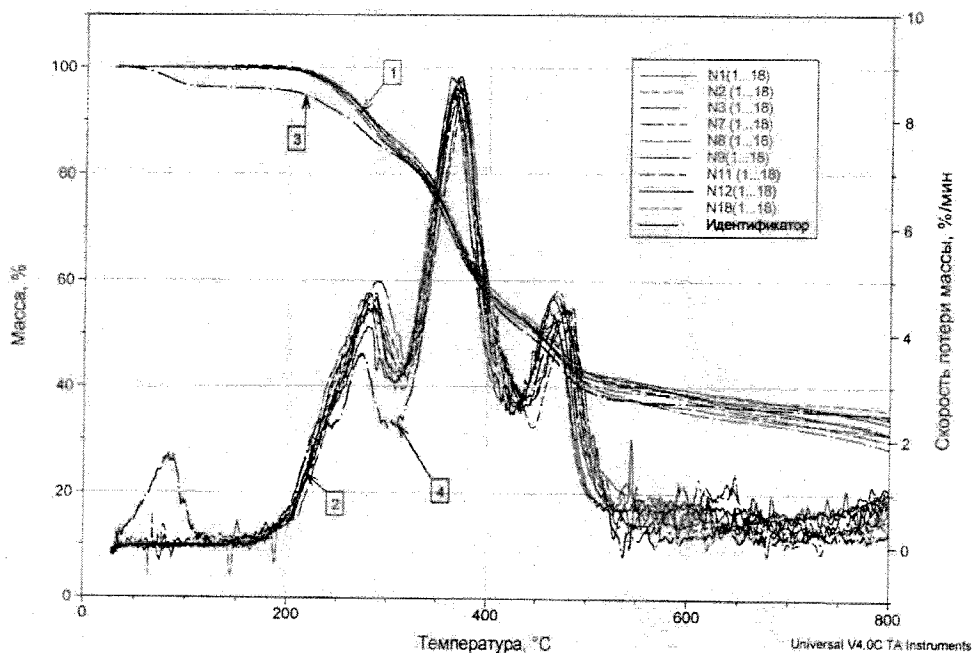
Таблица 4

Потеря массы(Δm , %)при температуре, °C					Коксовый остаток, % при T=800°C	Зольный остаток, % при T=925°C
	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}		
Δm_{cp}	0.21	14.0	42.3	58.5	30.9	15.0
СКП	0.08	1.1	0.5	1.8	2.4	2.3
Температура (°C) потери массы		$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}		280	333	363	390	449
СКП		3	5	2	3	7
Характеристика ДТГ максимумов в температурном интервале (Температура максимума- T_{max} , °C /максимальная скорость потери массы- A_{max} , %/мин)						
Интервал, °C		30 - 800				
T_{maxcp}/A_{maxcp}		281/4.5		366/8.5		466/4.6
СКП/СКП		3/0.3		3/0.2		3/0.26

Графическое сравнение (рис.8)

результатов термического анализа материалов

«Уникум» -объект (образцы №№1-3, 7-9, 11, 12, 18) и «Уникум»-идентификатор.



**Рис.8. ТГ(1) и ДТГ(2) кривые образцов
краски «Уникум» с металлоконструкций(№№ 1-3, 7-9, 11, 12, 18)
и характерные ТГ(3) и ДТГ(4) кривые
образца краски «Уникум» (идентификатор)**

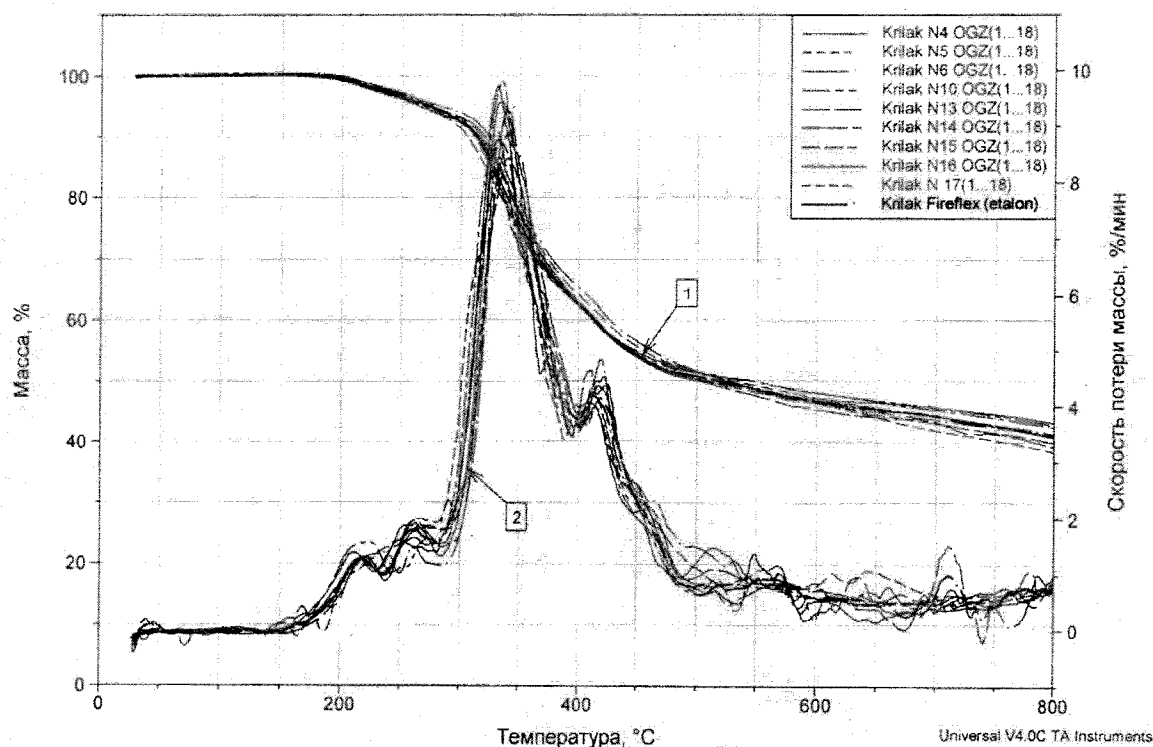
Результаты термического анализа покрытий «Файэфлек-Крилак»
(образцы №№ 4-6, 10, 13-17)

Таблица 5

	Потеря массы(Δm , %)при температуре, °C				Коксовый остаток, % при T=800°C	Зольный остаток, % при T=925°C
	Δm_{200}	Δm_{300}	Δm_{400}	Δm_{500}		
Δm_{cp}	0.4	7.2	37.2	49.2	40.9	26.3
СКП	0.1	0.7	0.6	0.7	2.2	2.9
Температура (°C) потери массы		$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{20\%}$	$T_{30\%}$	$T_{50\%}$
T_{cp}		316	340	368	415	524
СКП		6	6	4	2	30
Характеристика ДТГ максимумов в температурном интервале (Температура максимума- T_{max} , °C /максимальная скорость потери массы- A_{max} , %/мин)						
Интервал, °C		30 - 800				
T_{maxcp}/A_{maxcp}		218/1.3	264/1.8	335/9.1	418/4.3	
СКП/СКП		2/0.1	2/0.23	8/0.3	6/0.4	

Графическое сравнение (рис.9)

результатов термического анализа материалов «Файэфлек-Крилак» - объект (образцы №№ 4-6, 10, 13-17) и «Файэфлек-Крилак» - идентификатор.



**Рис.9. ТГ(1) и ДТГ(2) кривые образцов
краски «Файэфлек-Крилак» с металлоконструкций(№№ 4-6, 10, 13-17)
и характерные ТГ и ДТГ кривые
образца краски «Файэфлек-Крилак» (идентификатор)**

Результаты термического анализа покрытий «Уникум» (образцы проб в серии №№ 1- 10)

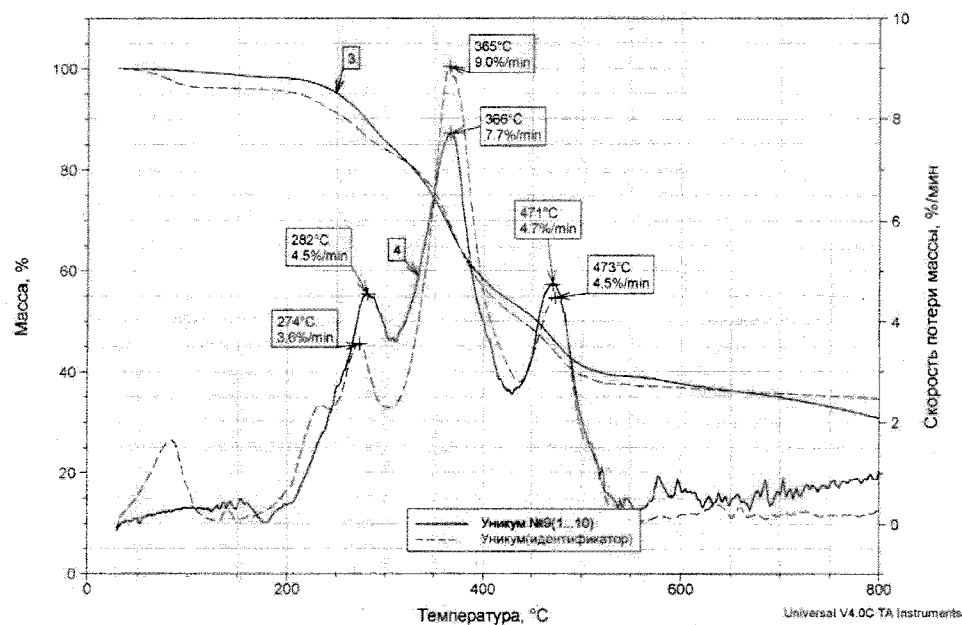


Рис.10а. ТГ(1) и ДТГ(2) кривые образцов краски «Уникум» идентификатор и ТГ(3) и ДТГ(4) кривые образца краски «Уникум» с объекта(образец №9, отбор проб в серии 1...10)

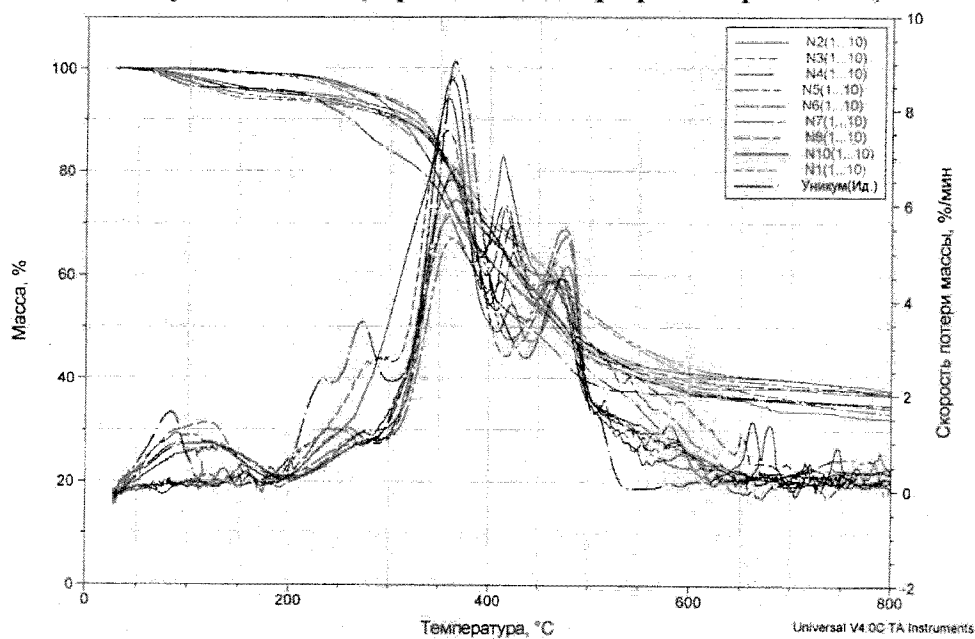


Рис.10б. ТГ и ДТГ кривые образца краски «Уникум» идентификатор и образцов краски «Уникум» с объекта (образцы №№1-8, 10)

Рисунок 8(серия образцов 1...18).

Сравнение термоаналитических характеристик образцов красок «Уникум» с объекта и «Уникум-идентификатор» показывает, что деструкция материалов протекает подобным образом. При этом сохраняются величины амплитуд и температур максимумов основных (значимых) ДТГ пиков (при 281, 366 и 466), коксовых и зольных остатков при сохранении соотношений экспериментальных и теоретических статистических ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{теор}}$; $t_{\text{теор}} < t_{\text{эксп}}$) критериев Фишера(F-критерий) и Стьюдента(t-критерий), т.е. случайные ошибки обеих серий испытаний близки по величине и не вызваны влиянием состава материалов на отклонения проведенных сравнений. Наблюдаемые расхождения в температурном интервале 30...150⁰С являются не существенными (примерно 4.3% по массе), т.к. при длительных сроках эксплуатации влажность материала на объекте практически снижается до минимальных значений.

Рисунок 9(серия образцов 1...18)

Сравнение термоаналитических характеристик образцов красок «Файэфлек-Крилак» с объекта и ««Файэфлек-Крилак-идентификатор» показывает аналогичное подобие в ходе термоаналитических кривых. Соотношение экспериментальных и теоретических статистических критериев для значимых характеристик (точек потерь массы, максимумов ДТГ кривых, коксовых и зольных остатков) также находится в рамках допустимых значений($F_{\text{эксп}} < F_{\text{теор}}$; $t_{\text{теор}} < t_{\text{эксп}}$). При этом образец идентификатор предварительно высушивался при температуре около 100⁰С, поэтому в интервале температур до 150⁰С потери массы, связанной с выделением влаги не наблюдалось.

Рисунок 10а (серия образцов 1...10)

Сравнение термоаналитических характеристик образцов красок «Уникум» с объекта №9 и «Уникум-идентификатор» показывает аналогичную закономерность при сравнении характеристик материалов, отмеченную выше, что подтверждает идентичность составов покрытий.

Рисунок 10б (серия образцов 1...10)

При сравнении термоаналитических характеристик образцов красок «Уникум» с объекта №№1-8, 10 и «Уникум-идентификатор» наблюдается сохранение подобия в деструкции материалов в интервале температур 150...800⁰С. В тоже время отмечены различия в интервале 200...300⁰С, где образцы материалов за время эксплуатации были подвержены воздействию переменной температуры и влажности, что вылилось в незначительные изменения в ходе ТГ и ДТГ кривых. При этом величины скоростей деструкции (ДТГ пики) при 365 и 460⁰С сохранились в пределах допустимых значений как по температурам, так и по амплитудам. Коксовые и зольные остатки также остались в пределах допустимых значений (примерно 35 и 25% по массе соответственно).

5.2. Результаты по определению коэффициента вспучивания

Образец	Коэффициент вспучивания (К)
«Уникум» (идентификатор)	~27
«Файэфлек-Крилак» (идентификатор)	~24
Уникум №1(1...10)	~14
Уникум №1(1...18)	~24
Файэфлекс-Крилак №4(1...18)	~19

5.3. ИК - спектральные исследования.

Спектры образцов покрытий идентификаторов Уникум и Файэфлек-Крилак в сравнении со спектрами образцов одноименных покрытий с объекта представлены на рисунках 11-16*.

**Интерпретация спектров носит достаточно сложный характер, связанный с использованием библиотек спектров, ИК исследований составляющих компонент, литературного поиска и т.д., поэтому в рамках данной работы сравнение носит качественный характер.*

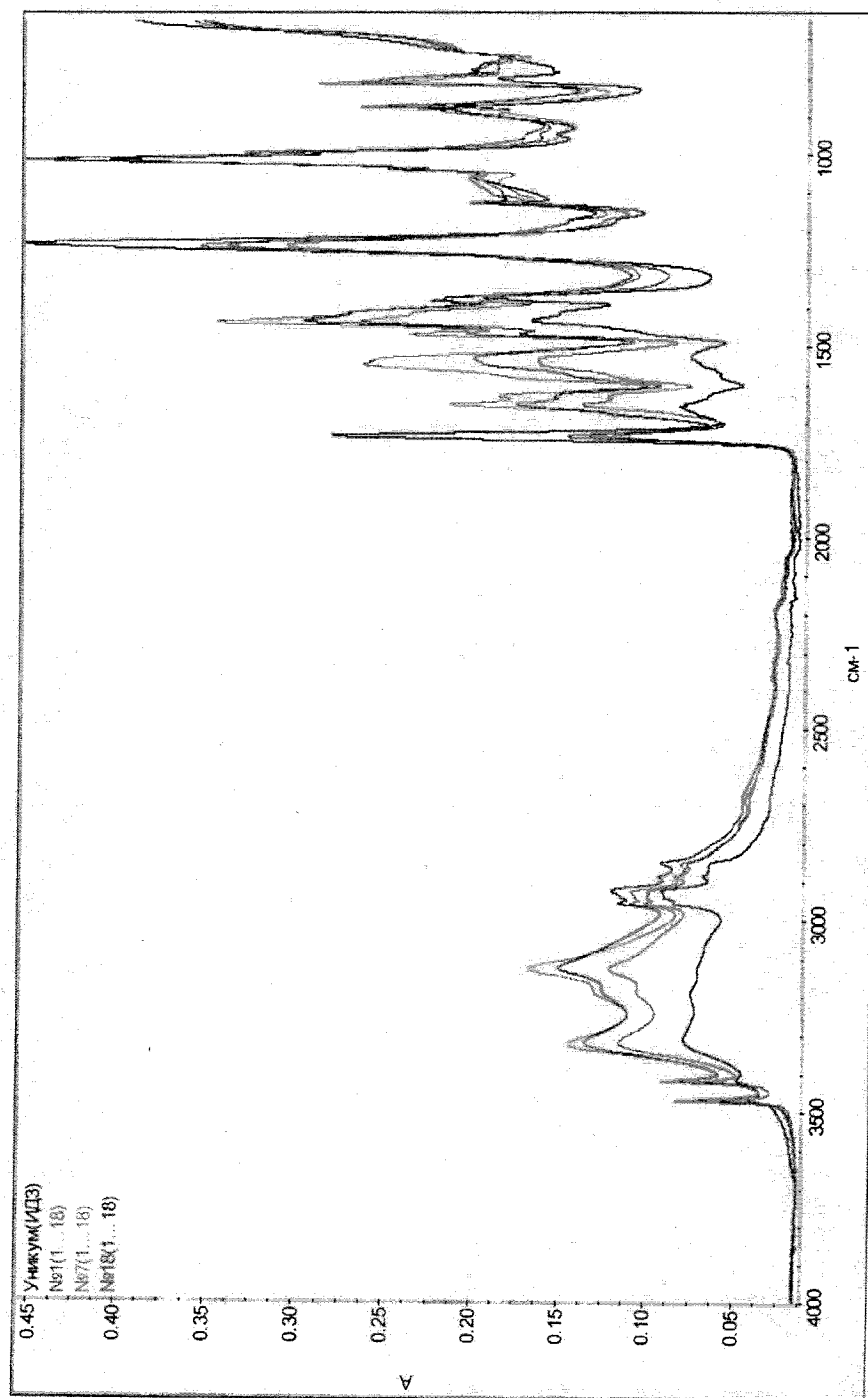


Рис.11 ИК спектры красок «Уникум-идентификатор» и №№1, 7, 18 (серия образцов 1...18)

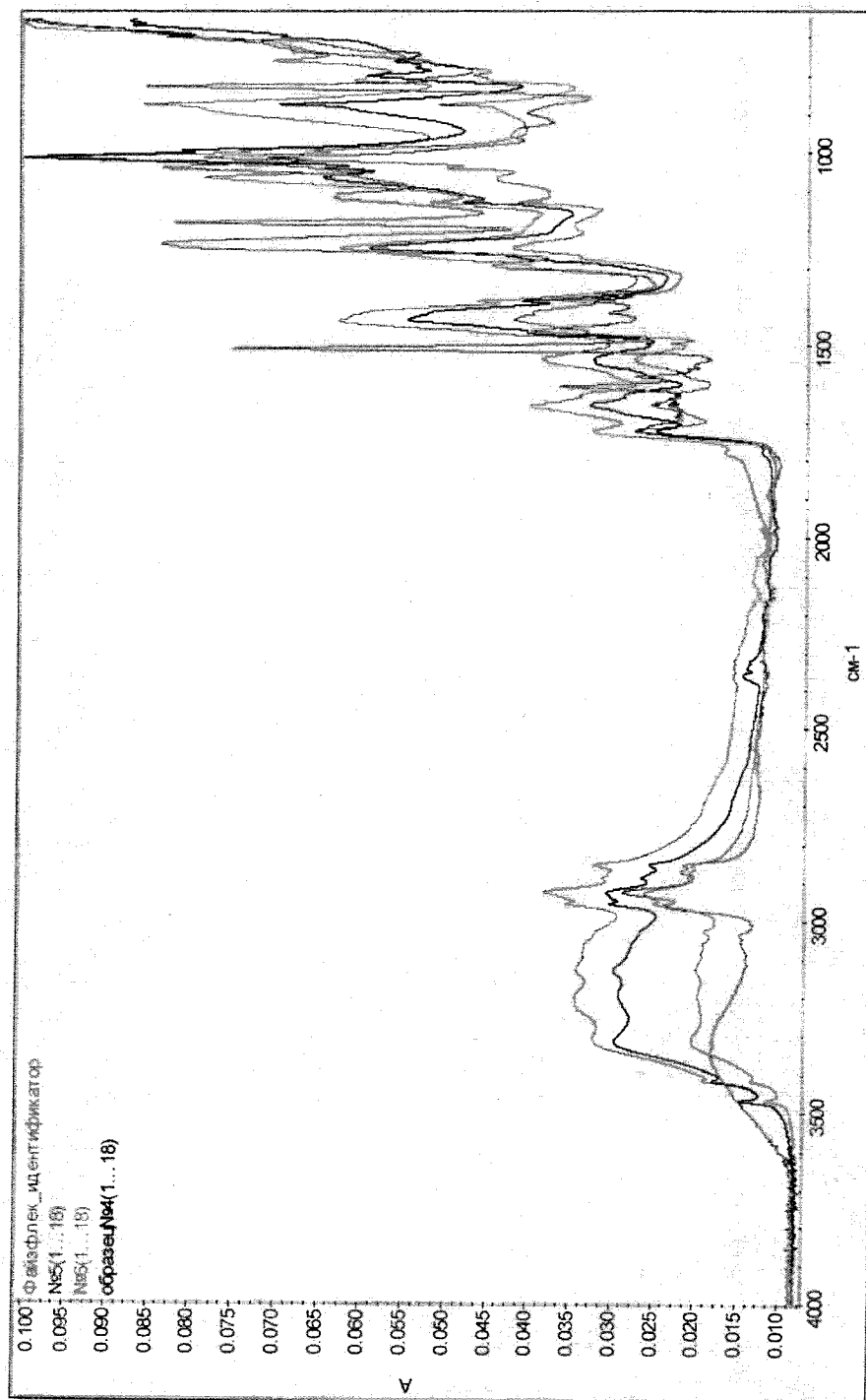


Рис.12 ИК спектры красок «Файэфлек-Крилак идентификатор» и №№ 4, 5, 6 (серия образцов 1...18)

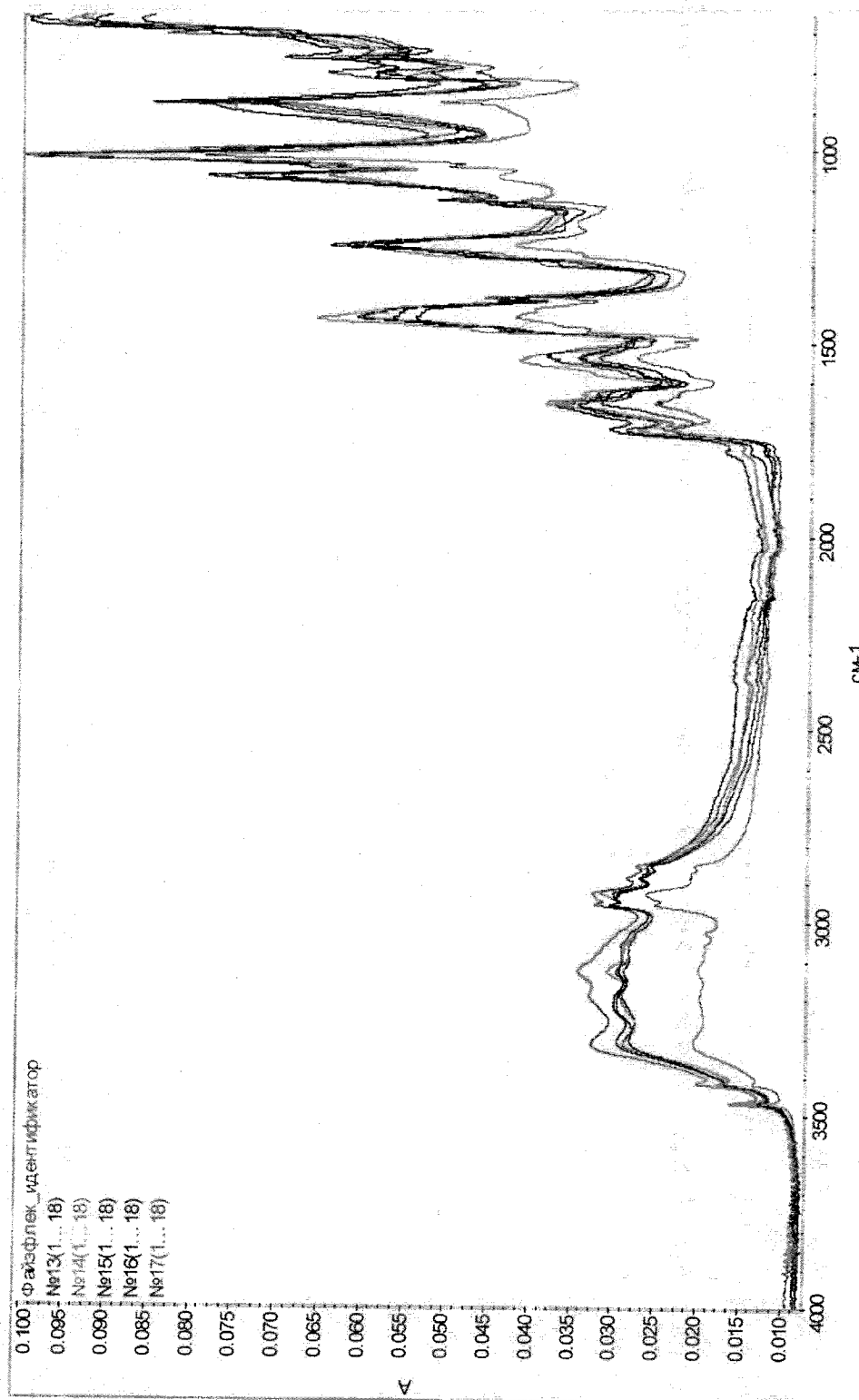


Рис.13 ИК спектры красок «Файфлекс-Крилак идентификатор» и №№ 13, 14, 15, 16,17 (серия образцов 1...18)

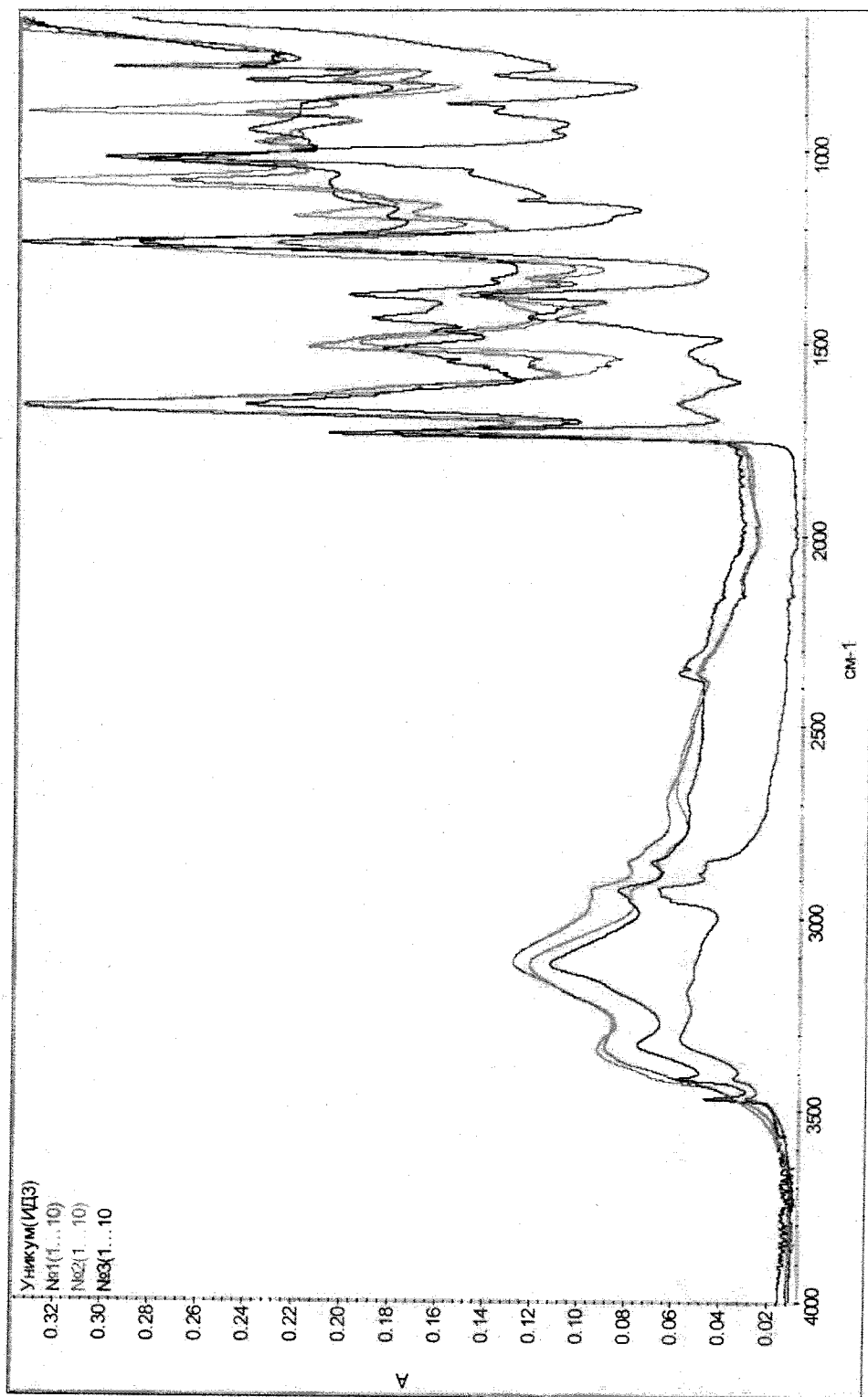


Рис.14 ИК спектры красок «Уникум- идентификатор» и №№1, 2, 3 (серия образцов 1...10)

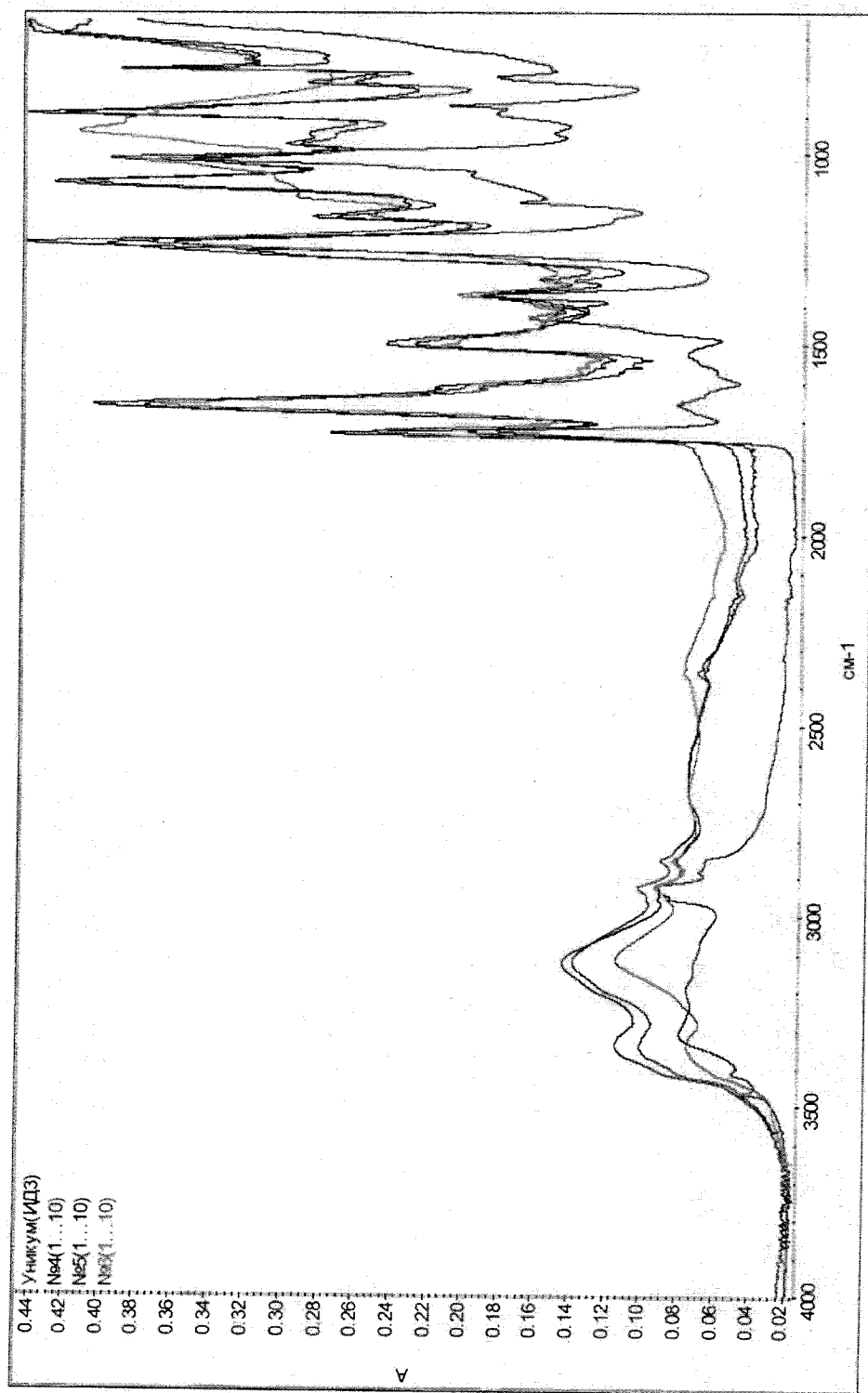


Рис.15 ИК спектры красок «Уникум-идентификатор» и №№ 4, 5, 6 (серия образцов 1...10)

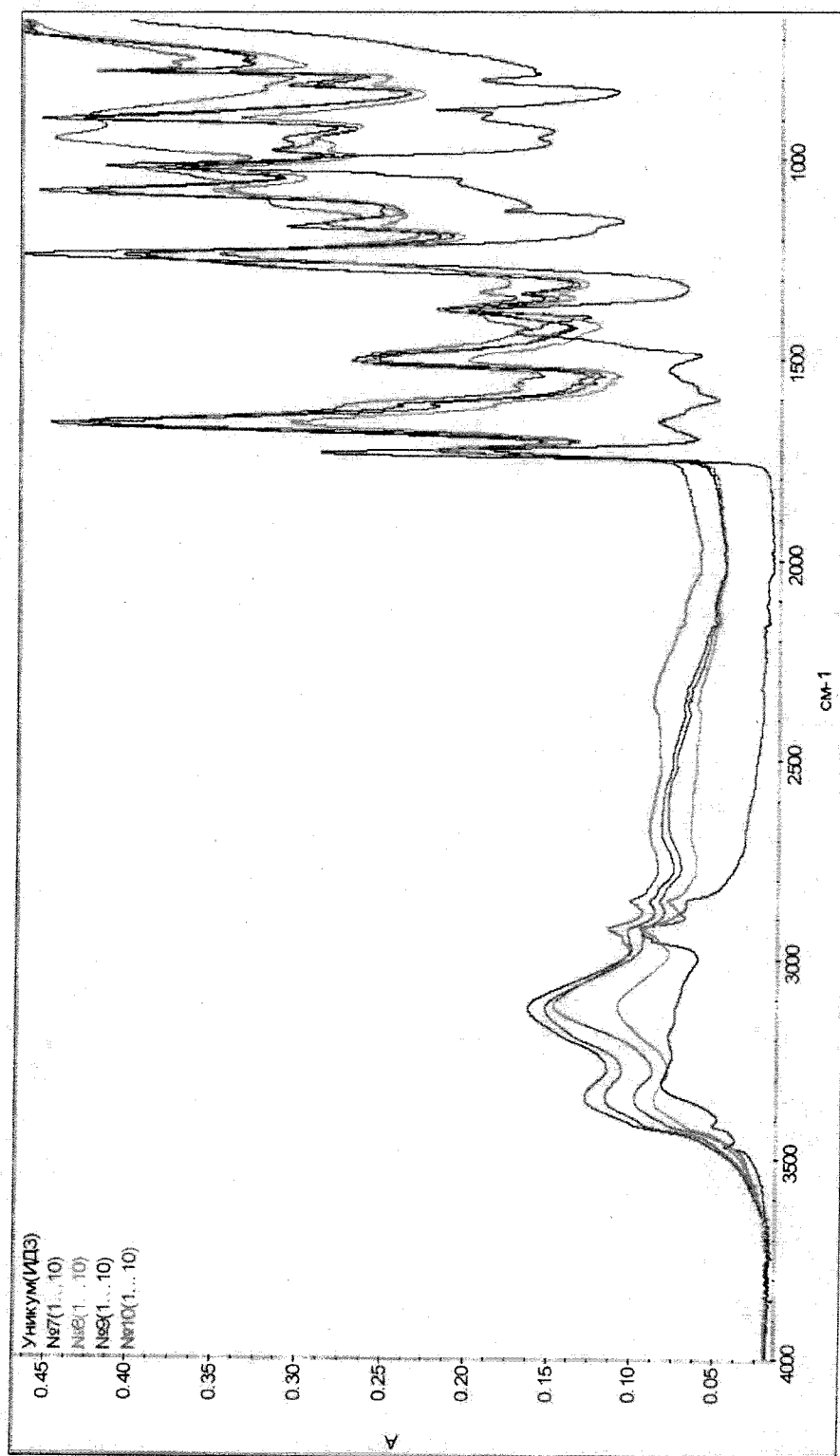


Рис.16 ИК спектры красок «Уникум-идентификатор» и №№ 7, 8, 9, 10 (серия образцов 1...10)

6. Выводы

1. Термический анализ предоставленных образцов покрытий, отобранных с металлоконструкций машинного зала энергоблока № 1 Балаковской АЭС, показал:

- подобие сравниваемых термоаналитических (ТГ, ДТГ) кривых исследуемых образцов покрытий и образцов-идентификаторов, представленных заказчиком;
- совпадение количества значимых ДТГ - максимумов;
- незначительные отклонения (в допустимых пределах) значимых характеристик термического анализа исследуемых образцов и образцов-идентификаторов.

2. Испытания по определению коэффициента вспучивания образцов при нагреве показали незначительное снижение (в пределах допустимых значений) коэффициента вспучивания испытуемых образцов по сравнению с образцами-идентификаторами.

3. ИК - спектральные исследования образцов показали незначительные изменения в характеристиках ИК спектров образцов покрытий, отобранных с металлоконструкций, связанные с длительной эксплуатацией покрытий. Выявленные изменения, на настоящий момент, находятся в пределах допустимых значений.

4. Анализируя динамику произошедших изменений значимых характеристик термоаналитических кривых исследуемых образцов, коэффициента вспучивания, ИК характеристик образцов покрытий в сравнении с аналогичными данными для образцов-идентификаторов, можно предположить, что огнезащитная эффективность ОЗП металлоконструкций машинного зала энергоблока № 1 Балаковской АЭС на настоящий момент находится в пределах допустимых значений.

С учетом результатов данного комплексного исследования следующий контроль качества ОЗП («Уникум» и «Файэфлек-Крилак») с одновременным прогнозом огнезащитной эффективности следует выполнить не более, чем через пять лет.

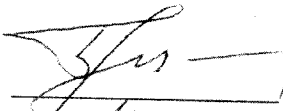
Начальник сектора


Ведущий научный сотрудник

СОГЛАСОВАНО:

Начальник отдела, д.т.н.



 /В. В. Булгаков/

 /Ю.К. Нагановский /

 /Н.В.Смирнов/