

С.Л. Барботько¹, Е.Н. Шуркова¹, О.С. Вольный¹, Н.С. Скрьлёв¹

ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВНЕШНЕГО КОНТУРА АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

Проведены сравнительные исследования пожарной безопасности нескольких видов стекло- и углепластиков, предназначенных для изготовления элементов внешнего контура изделий авиационной техники.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, методы оценки пожарной безопасности, внешний контур самолетов.

S.L. Barbotko¹, E.N. Shurkova¹, O.S. Volny¹, N.S. Skrylyov¹

EVALUATION OF POLYMER COMPOSITE FIRE-SAFETY FOR THE OUTER CONTOUR OF AERONAUTICAL ENGINEERING

In this work comparative researches of fire safety of several kinds glass and carbon plastics intended for manufacturing the elements of an aviation external contour are carried out.

Keywords: polymeric composite materials, methods of fire safety, external contour of planes.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

В настоящее время для изготовления внешнего контура изделий авиационной техники (фюзеляж, крыло, рули направления и высоты) преимущественно используются алюминиевые сплавы. Однако в случае возникновения аварийной ситуации, связанной с разливом топлива и возникновением внешнего пожара, эти материалы быстро прогорают, в результате чего пламя проникает во внутренние отсеки. Одним из возможных путей повышения этой характеристики пожаробезопасности является замена листов из алюминиевых сплавов на листы из полимерных композиционных материалов (ПКМ) или металл-полимерных композиционных материалов. Использование стекло- или углепластиков взамен металлических листов, кроме вышесказанного, позволяет и существенно снизить массу конструкции, что обеспечивает повышение экономической эффективности при эксплуатации авиационной техники.

Вследствие того, что используются преимущественно негорючие материалы, требований по пожарной безопасности к материалам для изготовления внешнего контура не предъявляется. ПКМ в случае воздействия пламени могут воспламениться, распространять пламя по поверхности, выделять при горении дополнительное тепло, дым и токсичные продукты. Поэтому необходимо, чтобы при переходе на фюзеляж, изготовленный из ПКМ, не произошло снижения характеристик пожаробезопасности. В настоящее время Федеральным авиационным агентством США поставлена задача: к 2015 году создать огнебезопасный фюзеляж на основе ПКМ [1].

Поэтому выбор методов, разработка критериев и оценка пожарной безопасности материалов и элементов конструкций для изготовления внешнего контура становятся одной из важных задач на пути создания новой авиационной техники. В данном направлении активно работают зарубежные специалисты. Для отечественного авиапрома отставание в этих работах, как минимум, приведет к проигрышу в характери-

ках новых образцов изделий, как максимум – к запрету в эксплуатации российских самолетов на международных линиях и невозможности продажи их за рубеж.

В работе проведено исследование характеристик пожарной безопасности полимерных композиционных материалов, перспективных для широкого использования во внешнем контуре на новых изделиях авиационной техники.

В настоящее время для изготовления отдельных элементов конструкций, в том числе для внешнего контура, в различных авиационных изделиях (вертолеты, легкие и транспортные гражданские самолеты, военная техника) используются стекло- и углепластики на основе клеевых препрегов. Эти материалы изготавливаются на основе модифицированной галогенсодержащей эпоксидной матрицы и обладают положительным комплексом свойств, связанным с удобством использования при изготовлении конструкций и обслуживании при эксплуатации, а также антикоррозионной устойчивостью. Композиционные материалы на основе этой эпоксидной матрицы работоспособны при температурах до 120°C. Кроме вышеперечисленных клеевых материалов, в ВИАМ для изготовления конструктивных ПКМ применительно к внешнему контуру разработаны новые полимерные связующие – одним из перспективных является термостойкое цианэфирное связующее.

В соответствии с подходами, изложенными в работах [2, 3], проведены испытания на пожаробезопасность с использованием следующих квалификационных методов, применяемых в авиационной отрасли согласно требованиям Главы 25 Авиационных правил (АП-25) [4]:

- метод горючести (Приложение F, Часть I – ОСТ 1 90094–79 [5]);
- метод оценки тепловыделения при горении (Приложение F, Часть IV);
- метод определения дымообразующей способности (Приложение F, Часть V – ГОСТ 24632–81 [6]).

При испытаниях на горючесть образцы испытывались в вертикальном положении, поджигание образца осуществлялось пламенем лабораторной газовой горелки Бунзена снизу, фиксировались продолжительность остаточного (самостоятельного) горения и длина прогорания. Поскольку такая характеристика горючести, как продолжительность остаточного горения, нелинейно изменяется в зависимости от толщины, химического состава и структуры материала, то испытания по определению горючести, как правило, проводятся при двух нормированных режимах времени экспонирования образца пламенем газовой горелки (12 и 60 с).

Оценка тепловыделения выполнялась в проточном калориметре типа OSU, работающем по термопарному методу, при падающем тепловом потоке на образец 35 кВт/м².

Испытания по определению дымообразования проводились в двух режимах – пиролиз и пламенное горение, при падающем тепловом потоке на образец 25 кВт/м². По результатам испытаний регистрировалась удельная оптическая плотность дыма через 2 (D₂) и 4 мин (D₄), а также максимально достигаемая в процессе экспозиции (D_{max}).

Кроме перечисленных методов, использовались маломасштабный метод оценки устойчивости к воздействию сквозного прогара при воздействии пламени [7] и метод оценки токсичности продуктов горения по газовому анализу атмосферы в дымовой камере при испытаниях по оценке дымообразования. Используемая методика оценки токсичности продуктов горения является аналогичной процедуре, применяемой в самолетостроительных корпорациях *Airbus*, *Boeing*, *Bombardier* [8–10]. При оценке токсичности продуктов горения в дымовой камере дополнительно, согласно методу ISO [11], измерялись остаточная концентрация кислорода и количество образовавшегося углекислого газа.

Для сопоставления токсичности продуктов горения полимерных материалов, имеющих различный химический состав, NIST США предложена модель *N*-газа и согласно ASTM E1678 [12] используется следующая формула:

$$FED = \sum_{i=1}^n \int_0^t \frac{C_i}{(Ct)_i} dt = \frac{m[\text{CO}]}{b - [\text{CO}_2]} + \frac{21 - [\text{O}_2]}{21 - 5,4\%} + \frac{[\text{HCN}]}{150 \text{ ppm}} + \frac{[\text{HCl}]}{3700 \text{ ppm}} + \frac{[\text{HBr}]}{3000 \text{ ppm}},$$

где FED – фракционная экспозиционная доза; C_i и $(Ct)_i$ – текущая и среднесмертельная концентрации токсичных газов; $m=18$ и $b=122000$ – коэффициенты; $[\text{CO}]$, $[\text{CO}_2]$, $[\text{HCN}]$, $[\text{HCl}]$, $[\text{HBr}]$ – концентрации угарного и углекислого газов, цианистого водорода, хлористого и бромистого водорода в ppm (мкл/л) соответственно; $[\text{O}_2]$ – остаточная концентрация кислорода в газовой среде после испытания, %; 150 ppm, 3700 ppm и 3000 ppm – среднесмертельные насыщенности (LC_{50}) соответственно для HCN, HCl и HBr при длительности экспозиции 30 мин.

Однако эта формула не учитывает концентрацию токсичных газов, образующихся при горении серо- (сероводорода и сернистого газа) и фторсодержащих полимеров (фтористого водорода), а также токсичность оксидов азота, образующихся при горении азотсодержащих материалов.

Среднесмертельные концентрации газов существенно разнятся в зависимости от продолжительности экспозиции и заданного уровня безопасности. Поэтому определяемые виды газов и предельно допустимые концентрации, приведенные в различных нормативных документах, также значительно различаются [8 – 10].

С учетом токсикологического взаимодействия различных газов [13], ранее разработанная формула [14] была дополнена концентрациями по кислороду и углекислому газу, и расчет индекса токсичности проводили по следующей формуле:

$$I_{\text{токс}} = \sqrt{\left(\frac{21 - [\text{O}_2]}{21 - [\text{O}_2]_{\text{доп}}}\right)^2 + \left(\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]_{\text{доп}}}\right)^2 + \left(\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}]_{\text{доп}}}\right)^2 + \left(\frac{[\text{HCN}]}{[\text{HCN}]_{\text{доп}}}\right)^2 + \left(\frac{[\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}]}{[\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}]_{\text{доп}}}\right)^2 + \left(\frac{\sum[\text{NO}_x]}{[\text{NO}_x]_{\text{доп}}}\right)^2 + \left(\frac{[\text{HCl}]}{[\text{HCl}]_{\text{доп}}} + \frac{[\text{HF}]}{[\text{HF}]_{\text{доп}}} + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{HBr}]_{\text{доп}}}\right)^2},$$

где $I_{\text{токс}}$ – сравнительный индекс токсичности материала; концентрации с индексами «доп» обозначают предельно допустимые концентрации указанных газов согласно нормативным документам (для кислорода – предельно допустимое снижение концентрации).

При выполнении расчетов значений сравнительного индекса токсичности, как наиболее жесткие, были взяты значения предельных концентраций согласно требованиям фирмы *Airbus* (CO, HCN, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, NO_x , HCl, HF), фирмы *Bombardier* (HBr и CO_2), ISO 13344 и ASTM E1678 (O_2).

Сводные данные по характеристикам образцов и результатам испытаний на пожаробезопасность представлены в таблице.

Все ПКМ при испытаниях на горючесть при выносе из пламени затухали и, согласно используемой в авиационной отрасли классификации, являются самозатухающими. Лучшим из исследованных материалов по показателям горючести является углепластик на основе клеевого препрега. По показателям дымообразования наилучшие значения имеет углепластик на основе цианэфирного связующего. По результатам сопоставления угле- и стеклопластика на одном и том же связующем видно, что стеклопластик обладает несколько меньшим тепловыделением по сравнению с углепластиком, что объясняется меньшим содержанием связующего в образце, более низким коэффициентом теплопроводности материала и негорючим наполнителем. Наилучшие значения пожаробезопасности по характеристике тепловыделения имеет углепластик на цианэфирном связующем.

Все испытанные образцы ПКМ не имели сквозного прогара от воздействия пламени с температурой 1000°C в течение всего времени испытания (15 мин). Таким образом, все испытанные образцы обладали высокой огнестойкостью и не допускали проникновения открытого пламени сквозь образец.

**Данные по составу и характеристикам пожаробезопасности образцов ПКМ
для внешнего контура изделий авиационной техники**

Характеристика		Значения характеристик материалов						
		Стеклопластик из клевого препрега на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном, и наполнителя Т-10-80		Углепластик из клевого препрега на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном, и наполнителя Элур-П		Углепластик на основе цианэфирного связующего и наполнителя УТ-900		
Толщина, мм		0,92		1,19		1,03		
Поверхностная плотность, г/м ²		1700		1760		1520		
Содержание связующего, %		32		43		37		
Характеристики пожаробезопасности	Горючесть	Продолжительность экспозиции образцов в пламени горелки, с	12	60	12	60	12	60
		Продолжительность остаточного горения, с	–	2	1	2	8	3
		Длина прогорания, мм	–	167	5	94	9	44
	Прогораемость	Наличие сквозного прогара образца	Отсутствует					
	Тепловыделение	Максимальная интенсивность (пик), кВт/м ²	136		149		72	
		Общее количество за 2 мин, кВт·мин/м ²	108		139		80	
	Дымообразование	Режим испытания	Горение	Пиролиз	Горение	Пиролиз	Горение	Пиролиз
		D ₂	75	82	79	18	90	12
		D ₄	126	153	143	116	121	41
		D _{max}	147	245	160	232	134	158
Токсичность продуктов горения (концентрация газов)	O ₂ , %	16,5	20	15	20	17	20	
	CO ₂ , %	0,3	0,3	0,5	0,05	0,45	0,3	
	CO, ppm	200	100	300	50	100	100	
	HCl, ppm	0	1	0	0	0	0	
	HF, ppm	0	0	0	0	0	0	
	HBr, ppm	0	0	0	0	0	0	
	HCN, ppm	5	5	1	2	3	10	
	NO _x (NO+NO ₂), ppm	50	2	60	10	60	2	
	SO ₂ +H ₂ S, ppm	3	1	5	2	10	2	
Индекс токсичности	0,61	0,13	0,78	0,13	0,67	0,14		

Для всех испытанных материалов концентрации регистрируемых образующихся токсичных газов были невелики, индекс токсичности в режиме горения (наиболее жесткие условия испытания) варьировался в интервале от 0,61 (стеклопластик) до 0,78 (углепластик на модифицированном эпоксидном связующем).

В зависимости от вида полимерного связующего и наполнителя регистрируемые характеристики пожаробезопасности существенно варьируются. На основе проведенных испытаний явных лидеров и аутсайдеров по комплексу характеристик пожарной безопасности не выявлено: одни материалы являются предпочтительными по показателям горючести, другие – по дымообразованию или тепловыделению. При сравнении

материалов по интегральной характеристике пожаробезопасности наименьшую опасность представляет углепластик на основе нового цианэфирного связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 431–439.
2. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н. О пожарной безопасности материалов, используемых для изготовления внешнего контура самолетов //Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20. №10. С. 19–24.
3. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 56–63.
4. Авиационные правила. Глава 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории /В сб.: Межгосударственный авиационный комитет. 3-е изд. с поправками 1–6. ОАО Авиаиздат. 2009. 274 с.
5. ОСТ 1 90094–79. Полимерные материалы. Метод определения горючести декоративно-отделочных и конструкционных полимерных материалов.
6. ГОСТ 24632–81. Материалы полимерные. Метод определения дымообразования.
7. ММ 1-595-20-393–2009. Оценка прогораемости материалов багажных отсеков на маломасштабных образцах.
8. AITM 3.0005. Determination of Specific Gas Components of Smoke Generated by Non-metallic Aircraft Materials inside the Pressurized Section of Fuselage /In: Airbus Industrie Technical Material.
9. BSS 7239. Test Method for Toxic Gas Generation by Materials on Combustion /In: Boeing Specification Support Standard.
10. SMP 800-C. Toxic Gas Generation.
11. ISO 13344:1996. Determination of the lethal toxic potency of fire effluents.
12. ASTM E1678-09 Standard Test Method for Measuring Smoke Toxicity for Use in Fire Hazard Analysis.
13. Опасные факторы пожара. Токсичность продуктов горения //http: www.FireEvacuation.ru.
14. Барботько С.Л., Голиков Н.И. О комплексной оценке пожарной опасности материалов //Пожаровзрывобезопасность. 2008. Т. 17. №6. С. 16–24.

REFERENS LIST

1. Barbot'ko S.L. Pozharobezопасnost' aviacionnyh materialov [Fire safety of aviation materials] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 431–439.
2. Barbot'ko S.L., Shurkova E.N. O požarnoj bezопасnosti materialov, ispol'zuemyh dlja izgotovlenija vneshnego kontura samoletov [About fire safety of the materials used for production of an external contour of planes] //Pozharovzryvobezопасnost'. 2011. Т. 20. №10. С. 19–24.
3. Barbot'ko S.L., Kirillov V.N., Shurkova E.N. Ocenka požarnoj bezопасnosti polimernyh kompozicionnyh materialov aviacionnogo naznachenija [Assessment of fire safety of polymeric composite materials of aviation appointment] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 56–63.
4. Авиационные правила. Глава 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории [Aviation rules. Chapter 25. Standards of the flight validity of planes of transport category] /V sb.: Mezhgosudarstvennyj aviacionnyj komitet. 3-e izd. s popravkami 1–6. ОАО Aviaizdat. 2009. 274 s.
5. OST 1 90094–79. Polimernye materialy. Metod opredelenija gorjuchesti dekorativno-otdelochnyh i konstrukcionnyh polimernyh materialov [Polymeric materials. Method of determination of combustibility of ornamental-finishing and constructional polymeric materials].
6. GOST 24632–81. Materialy polimernye. Metod opredelenija dymoobrazovanija [Materials polymeric. Method of definition of smoking].
7. ММ 1-595-20-393–2009. Ocenka progoraemosti materialov bagazhnyh otsekov na malomashtabnyh obrazcah [Assessment of a fire susceptibility of materials of luggage compartments on small-scale samples].

8. AITM 3.0005. Determination of Specific Gas Components of Smoke Generated by Non-metallic Aircraft Materials inside the Pressurized Section of Fuselage /In: Airbus Industrie Technical Material.
9. BSS 7239. Test Method for Toxic Gas Generation by Materials on Combustion /In: Boeing Specification Support Standard.
10. SMP 800-C. Toxic Gas Generation.
11. ISO 13344:1996. Determination of the lethal toxic potency of fire effluents.
12. ASTM E1678-09 Standard Test Method for Measuring Smoke Toxicity for Use in Fire Hazard Analysis.
13. Opasnye faktory pozhara. Toksichnost' produktov gorenija [Dangerous factors of a fire. Toxicity of products of burning] //http: www.FireEvacuation.ru.
14. Barbot'ko S.L., Golikov N.I. O kompleksnoj ocenke pozharnoj opasnosti materialov [About a comprehensive assessment of fire hazard materials] //Pozharovzryvobezopasnost'. 2008. T. 17. №6. S. 16–24.