

Ekspanderende brandbeskyttende maling holder stålet koldt

Stål mister sin styrke ved temperaturer over ca. 500°C, hvilket er til stor fare for mennesker, der opholder sig i brændende bygninger, som kan kollapse i tilfælde af brand. En pladsbesparende metode, der forlænger tiden til kollapset, er intumescerende maling. Her beskrives kemien bag ekspansionen og særlige opvarmningsscenarier.

Af Kristian Petersen Nørgaard, Kim Dam-Johansen og Søren Kiil, DTU Kemiteknik og Pere Català, Hempel A/S

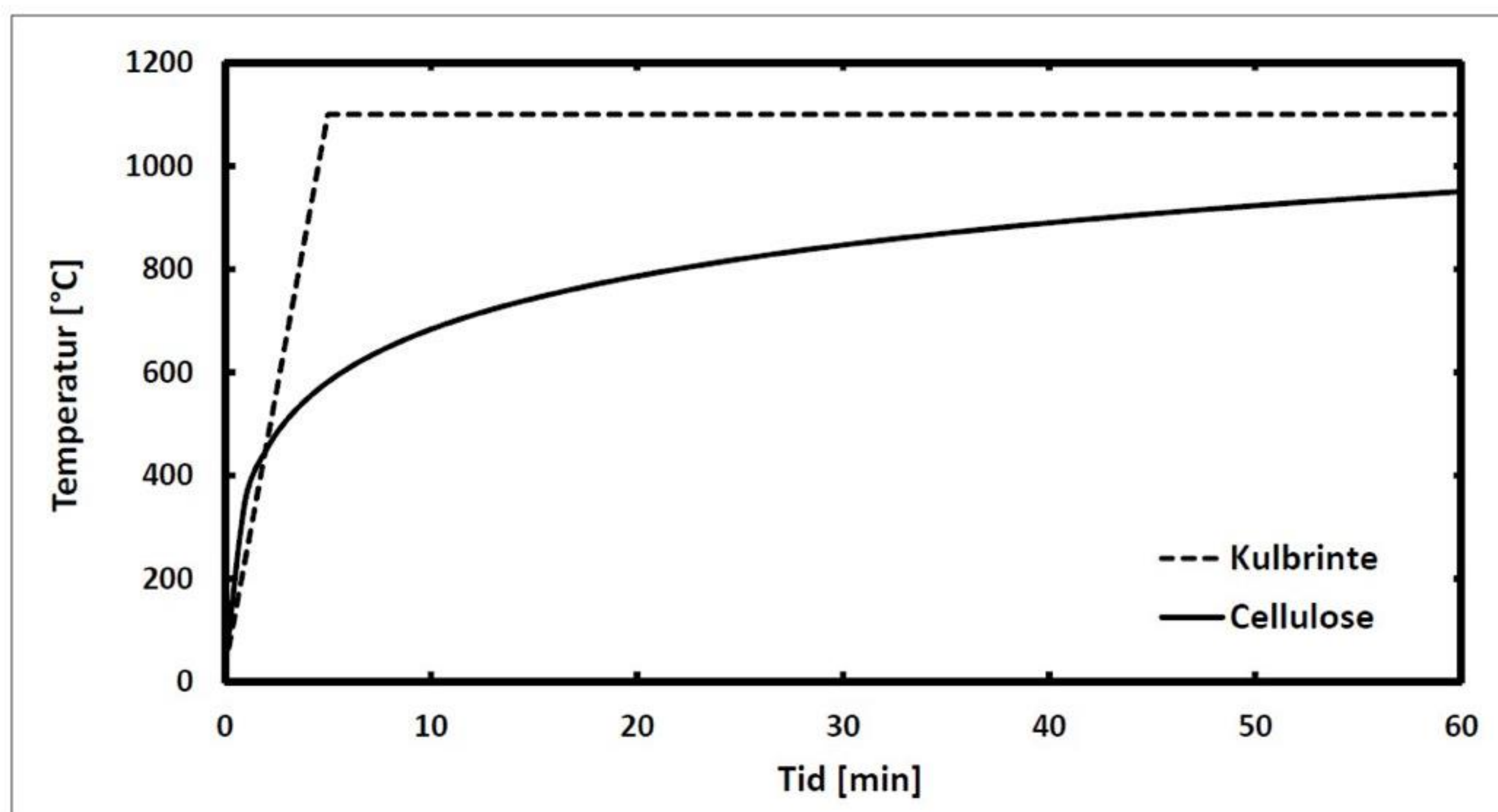
Ved temperaturer højere end 500°C mister stål en stor del af sin bæreevne [1]. I tilfælde af brand medfører det en voldsomt øget risiko for, at bygninger med armeringsjern eller bærende stålkonstruktioner styrter sammen. Det bedst kendte bygningskollaps i historien, forårsaget af brand, er nok World Trade Center i 2001. Et andet kendt eksempel er Windsor-bygningen i Madrid, der delvist kollapsede efter en brand, figur 1. Med henblik på at udskyde tidspunktet for kollaps, kan et isolerende materiale omkring stålet anvendes. Af forskellige årsager, f.eks. arkitektoniske eller pladsbesparende, kan anvendelse af ekspanderende brandbeskyttende maling (intumescerende maling) være et godt alternativ til traditionelle isoleringsmaterialer. Intumescerende maling ekspanderer, via en kompleks serie af kemiske reaktioner, til et porøst isolerende materiale med en tykkelse 50 gange den oprindelige. Et fotografi af en ekspanderet intumescerende maling ses i figur 2. Det isolerende materiale indeholder både organiske og uorganiske dele. I det følgende betegnes den kulstofholdige del som koks, mens den uorganiske rest benævnes aske.



Figur 1. Windsor-bygningen i Madrid, der delvist kollapsede efter en omfattende brand i 2005. Billede fra reference [6].



Figur 2. Ekspanderet intumescerende maling på stålplade. Højden af den ekspanderede maling er 7,5 cm.

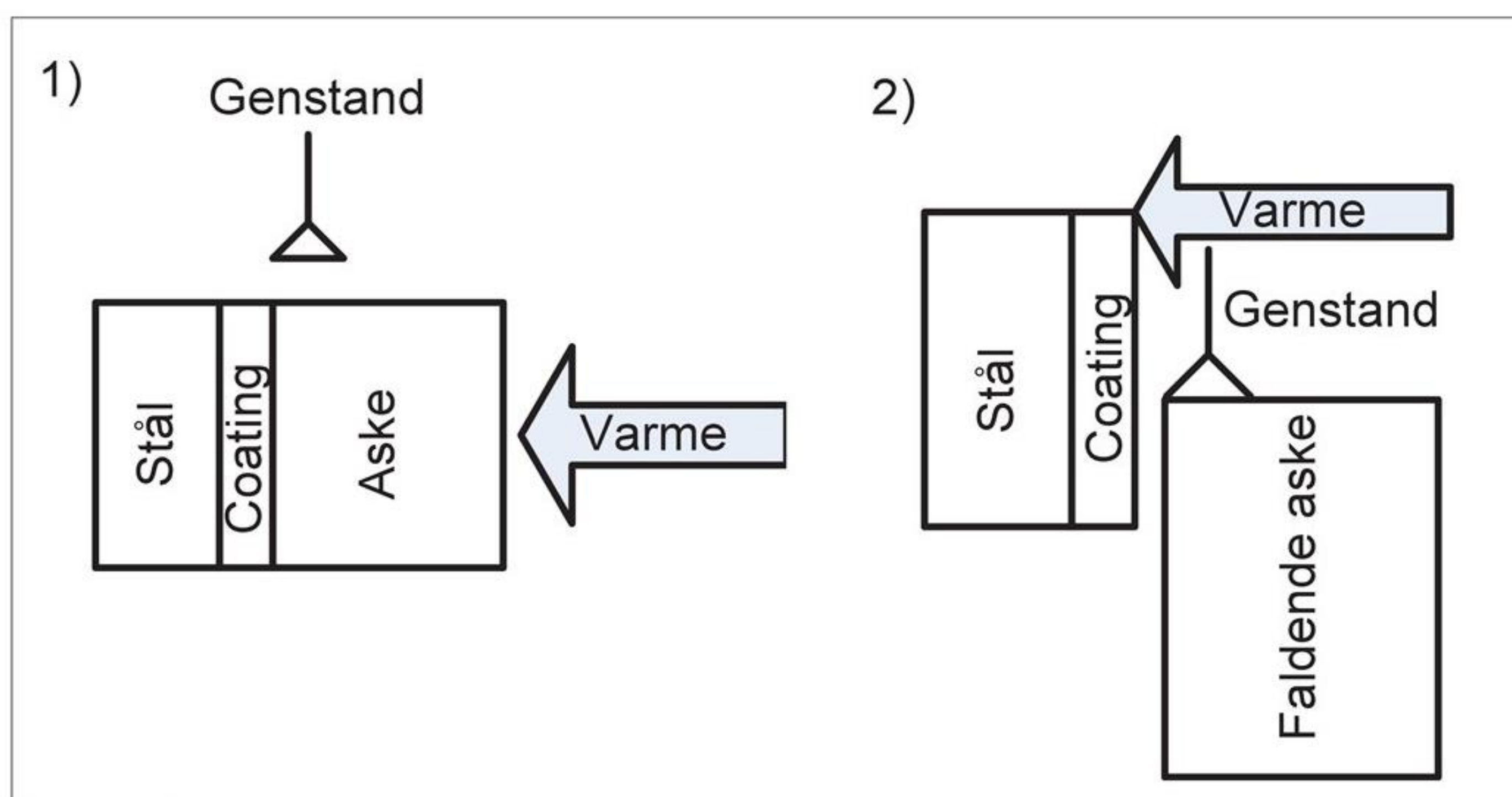


Figur 3. Temperaturforløb for standarder, der beskriver cellulose- (ISO 834) og kulbrinte- (UL 1709) brande.

Et vigtigt aspekt inden for intumescerende maling er kravet om tredjeparts-godkendelser, hvilket i Europa sker efter særlige retningslinjer [2]. Hovedprincippet i godkendelserne er at måle,

ne kan variere afhængigt af det specifikke valg af kemikalier.

Ved temperaturer i området 150-215°C forløber de tre første reaktionstrin således:



Figur 4. Eksempel på aske, der beskadiges af et objekt i bevægelse (f.eks. en lampe eller dør). Varmen får direkte adgang til den underliggende maling, der udsættes for hurtig temperaturstigning.

hvor lang tid det tager malet stål at nå en kritisk temperatur, når systemet udsættes for en "brand". Ydermere rettes beskyttelsen ofte mod det specifikke brandscenarie, der forventes. Det kan f.eks. afhænge af, om branden foregår i en bygning (cellulosebrand) eller på et olie-gas-anlæg (kulbrintebrand) [3]. Temperaturforløbene af to ofte anvendte standarder, ISO 834 og UL 1709, der beskriver henholdsvis cellulose- og kulbrintebaserede brande, ses i figur 3.

Cellulosebaserede brande har ofte en langsom temperaturudvikling, mens kulbrintebrande udvikler sig meget hurtigt. I særlige tilfælde kan intumescerende maling beregnet til cellulosebrande dog også udsættes for hurtig opvarmning. Det kan forekomme, hvis den yderste aske beskadiges af objekter i bevægelse, hvorved den underliggende maling pludselig udsættes for høj temperatur, figur 4 [4]. I det følgende gives først en gennemgang af kemien bag ekspansionen, hvorefter eksperimenter med hurtig opvarmning beskrives.

Kemisk sammensætning og reaktioner

Intumescerende maling består af materialer, der tilhører fem kemiske grupper:

- 1) opskummende komponent (f.eks. melamin)
- 2) syrekilde (f.eks. ammoniumpolyfosfat)
- 3) kulstofkilde (f.eks. pentaerythritol)
- 4) pigment (f.eks. TiO_2) samt
- 5) binder (f.eks. akryl).

Udover disse stoffer findes der i litteraturen mange additiver med vidt forskellige egenskaber. I det følgende gennemgås de temperaturaktiverende mekanismer. Yderligere detaljer kan findes i Nørgaard et al. [5]. Det skal desuden bemærkes, at mekanismerne

1. Syrekilden (et salt) frigiver en uorganisk syre, hvilket kan ske via reaktionen vist i figur 5, side 18

2. POOH-grupper fra den dannede syre reagerer med OH-grupper i kulstofkilden. Et eksempel, hvor syren dannet i trin 1 reagerer med pentaerythritol (kulstofkilde), ses i figur 6, side 18. I litteraturen er det almindeligt, at produktet fra denne reaktion omtales som en fosforester, mens reaktionen benævnes enten fosforrylling, esterificering eller alkoholyse.

3. Binderen begynder at smelte til en viskøs væske.

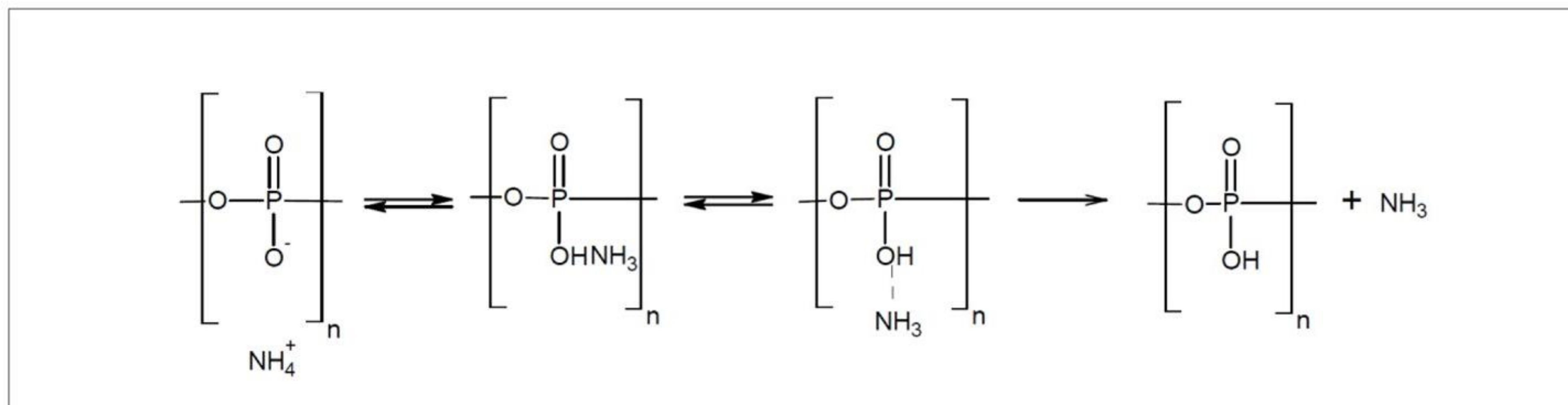
4. Ved temperaturer omkring 280-350°C reagerer fosforestere og pigmentet. Herved dannes en forbindelse mellem det uorganiske og organiske stof.

5. I samme temperaturinterval som trin 4 frigives gasser fra opskumningskomponenten. Disse gasser fanges i den viskøse binder og får malingen til at vokse.

6. Ved temperaturer omkring 600°C dannes et fast materiale, der hovedsageligt består af titaniumpyrofosfat (TiP_2O_7) og som er den egentlige aske.

7. Ved højere temperaturer kan der ske degradering/oxidation af kulstof i koksen.

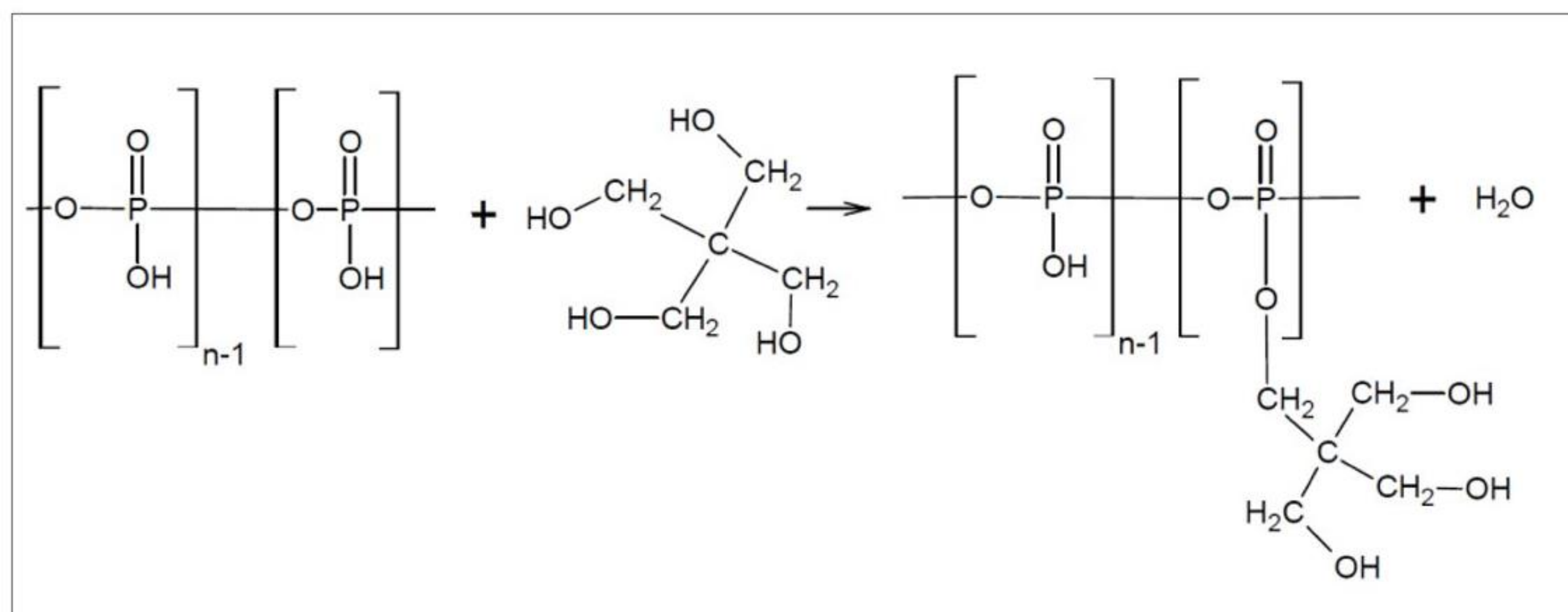
Som det fremgår af ovenstående mekanisme, sker reaktionerne efter en nøje temperaturfølsom sekvens, hvor små ændringer kan give variationer i det dannede produkt. Det er f.eks. vigtigt, ►



Figur 5. Dannelse af uorganisk syre fra ammoniumpolyfosfat. Efter [5].

at viskositeten af den smeltede binder passer med gasfrigivelsen, da en for tyndtflydende binder ikke kan tilbageholde gassen i tilstrækkelig grad. Som beskrevet i indledningen kan det dog forekomme, at intumescerende maling udsættes for opvarmning, der afviger fra det ønskede.

verne udtages ved høj temperatur og nedkøles udenfor ovnen. Til forsøgene anvendes en elektrisk ovn, hvor princippet minder meget om pizzabagning i en stenovn. Metoden har, udover at simulere hurtig opvarmning, den fordel, at der spares eksperimentel tid, da ovnen ikke skal opvarmes eller nedkøles mellem



Figur 6. Reaktion mellem uorganisk syre og pentaerythritol. Efter [5].

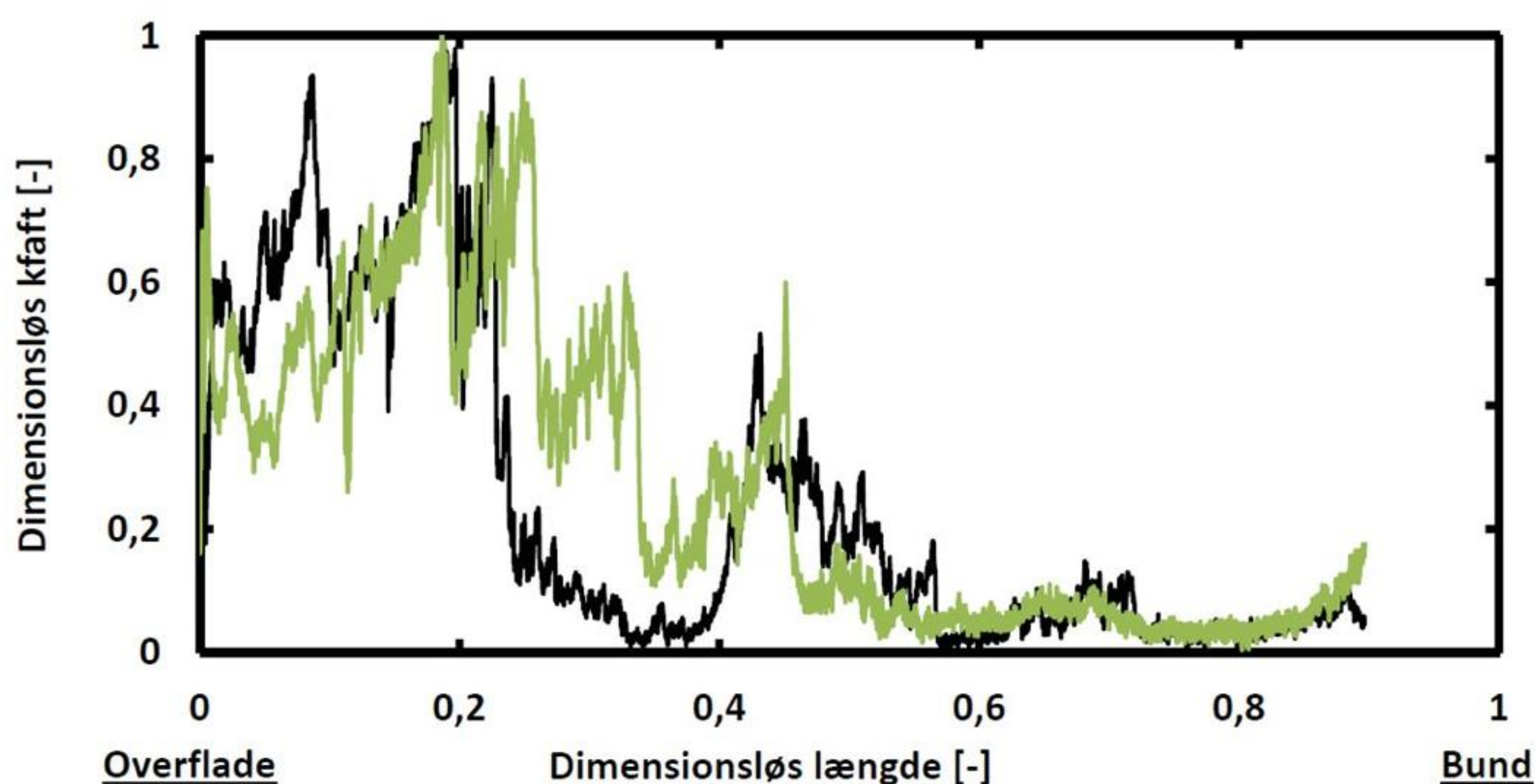
Eksperimentel metode til chokopvarmning

For at simulere effekten af lynhurtig opvarmning anvendes en metode, hvor prøver indsættes direkte i en forvarmet ovn. Prø-

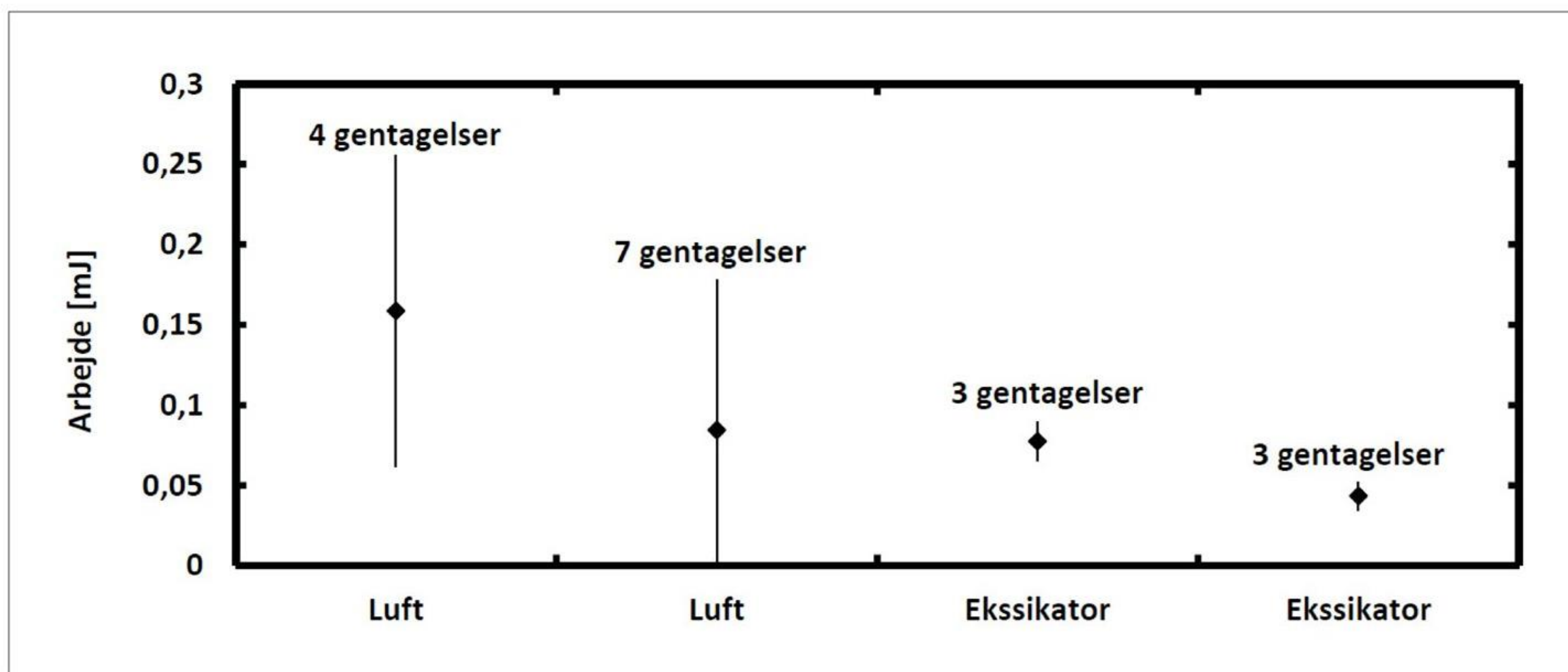
tilfælde er en ekspanderet maling. En detaljeret beskrivelse af forsøg og resultater findes i [4]. I det følgende gives der to eksempler på resultater opnået i forsøgene.

hvert eksperiment. Forsøgene blev udført ved, at prøverne blev indsat ved 900°C og opvarmet til 1.100°C i løbet af fem minutter.

Efter opvarmning og afkøling blev den mekaniske styrke af den dannede aske målt vha. en teksturanalysator. Apparatet fører et stempel gennem prøven og måler modstanden fra materialet. Det er således muligt at lave en styrkeprofil gennem det undersøgte materiale, der i dette



Figur 7. Dimensionsløs kraftprofil. x-aksen viser den dimensionsløse position i asken, hvor 0 svarer til overfladen og 1 svarer til bunden. y-aksen viser den dimensionsløse kraft, hvor 0 svarer til ingen kraft, mens 1 svarer til den maksimalt målte kraft i asken.



Figur 8. Data for det arbejde det kræver at bevæge stemplet de første 90% af højden, for forsøg med og uden opbevaring i ekssikator. Antallet af gentagelser uden ekssikator er øget uden at reducere standardafvigelsen.

Styrkeprofil i aske

For at opnå en øget forståelse af styrkeprofilen gennem den ekspanderede maling blev kraft som funktion af position målt. For bedre kvalitativ sammenligning af profilen anvendes dimensionsløse værdier, hvor kraften målt ved en given position plottes relativt til den maksimalt målte kraft. På samme måde plottes positionen relativt til den maksimale højde. Et eksempel på et sådant plot er vist i figur 7. Af grafen ses det, at styrken fordeles efter en karakteristisk profil, hvor den øverste del af den ekspanderede maling er stærkest, mens en "død zone" findes fra omkring midten og ned mod bunden. I de nederste 10% af asken stiger modstanden voldsomt pga. materiale, der er samlet under stemplet. Kendskabet til styrkeprofilen kan potentielt bruges til at designe intumescerende maling med høj askestyrke efter princippet om, "at en kæde aldrig er stærkere end sit svageste led".

Effekt af fugt

Et andet aspekt ved undersøgelserne er, at asken er afkølet, når målingerne udføres. Dette rejser spørgsmålet om, asken opfører sig identisk ved høje og lave temperaturer, da bl.a. vanddamp kan kondensere på asken. For at undersøge det aspekt, blev målinger af arbejdet (beregnet som kraft gange vej) til at nå 90% gennem asken udført. Disse målinger blev gennemført enten efter, at asken havde været opbevaret i fri luft eller i en ekssikator, som fjerner fugt. Som det ses af figur 8 blev standardafvigelsen ved opbevaring i ekssikator reduceret væsentligt. Det skal bemærkes, at et øget antal gentagelser ikke viste en reduceret standardafvigelse, når prøverne ikke blev opbevaret i ekssikator. Det resultat er vigtigt, da mange analyser på ekspanderet aske udføres, efter asken er afkølet, hvilket potentielt kan påvirke resultaterne.

Konklusion

Intumescerende maling er et pladsbesparende materiale til brandbeskyttelse af stålkonstruktioner. Ekspansionen sker via en temperaturaktiveret sekvens med nøje interaktion mellem de kemiske komponenter. Godkendelse af intumescerende maling sker efter nogle veldefinerede temperaturkurver, mens andre scenarier, der kan forekomme i praksis, også undersøges. Muligheden for at undersøge styrken af asken er beskrevet.

Det er dog blot et eksempel på parametre, der kan undersøges, efter malingen har været opvarmet. Potentielt gør den hurtige opvarmning det let at screene effekten af formuleringsparametre på f.eks. varmeledningsevnen af maling efter ekspansion. Udover den beskrevne forskning arbejder vi på at udvikle en matematisk model for hele ekspansionsprocessen og indflydelsen af forskellige primere (grundere) er også blevet undersøgt [5].

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til nedenstående referencer.

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsarbejdet.

E-mail:

Søren Kiil, sk@kt.dtu.dk

Referencer

1. M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Intumescent fire protective coating: Toward a better understanding of their mechanism of action, *Thermochimica Acta*. 449 (2006) 16-26.
2. European Organisation for Technical Approvals (EOTA), ETAG 018 Guideline for European Technical Approval of Fire Protective Products Part 2: Reactive Coatings for Fire Protection of Steel Elements; European Organisation for Technical Approvals, Brussels. (June 2006) 1-35.
3. M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, High-throughput fire testing for intumescent coatings, *Ind Eng Chem Res.* 45 (2006) 7475-7481.
4. K.P. Nørgaard, K. Dam-Johansen, P. Català, S. Kiil, Investigation of char strength and expansion properties of an intumescent coating exposed to rapid heating rates, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 1851-1857.
5. K.P. Nørgaard, K. Dam-Johansen, P. Català, S. Kiil, Laboratory and gas-fired furnace performance tests of epoxy primers for intumescent coatings, *Prog. Org. coat.* 77 (2014) 1577-1584.
6. <http://911research.wtc7.net/wtc/analysis/compare/windsor.html>, 6. august 2014.