

膨胀型钢结构防火涂料膨胀炭质层的隔热作用

刘学军¹ 付若愚² 郭 奋^{1*} 咸才军³ 郭保文³

(1. 北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083;
3. 北京首创纳米科技有限公司, 北京 100094)

摘 要:文中通过对膨胀型钢结构防火涂料膨胀绝热过程的分析,导出了膨胀炭质层中的热量传递模型,探讨了炭质层结构和性能对耐火极限的影响规律,再与实验数据进行对比分析。结果表明延长炭质层的完全反应时间和增强无机层的致密度可以显著提高钢结构的耐火极限。

关键词:钢结构防火涂料;膨胀炭质层;隔热作用;数学模型

中图分类号: TQ637.8

引言

膨胀型钢结构防火涂料遇火即膨胀炭化,可以形成一个比原涂层厚十几倍乃至几十倍的多孔炭质层^[1],这层炭质层具有较低的导热系数,不仅可以隔绝火焰对钢材的直接作用^[2],而且能够显著降低热通量,保持钢结构在近 2 h 的时间内不会超过 540 (钢结构的临界温度),从而有足够的时间灭火,保证钢结构建筑不坍塌,防止重大火灾事故的发生^[3-5]。

钢结构防火涂料的防火作用主要是靠膨胀生成的多孔炭质层绝热延缓钢结构升温,尤其是在后期,稳定的炭质层将直接决定钢结构的耐火极限。过去关于膨胀型钢结构防火涂料阻燃机理的研究主要集中于膨胀反应过程,仅能从经验的角度认定低导热系数、高膨胀高度的炭质层可以延长钢结构的耐火极限。本文从传热的角度来研究膨胀炭质层的结构和性质对钢结构耐火极限的影响规律,对开发新型高效防火涂料具有重要的实际意义。

1 实验部分

以聚磷酸铵 APP ($n > 1000$)、季戊四醇 PE、三聚氰胺 MEL、二氧化钛等为原料,制备水性超薄膨

胀型钢结构防火涂料。刷到 10 cm × 10 cm × 0.25 cm 钢板上,厚度达到 3 mm 后养护一个月。

简易耐火实验是将上述涂有防火涂料的钢板水平放在高温电炉的上开口处,涂料面朝下,背面插上表面温度计,再用低导热系数的绝热材料绝热。如图 1 所示。然后开启电炉,记录防火涂料的膨胀现象和钢板温度随时间的变化情况。

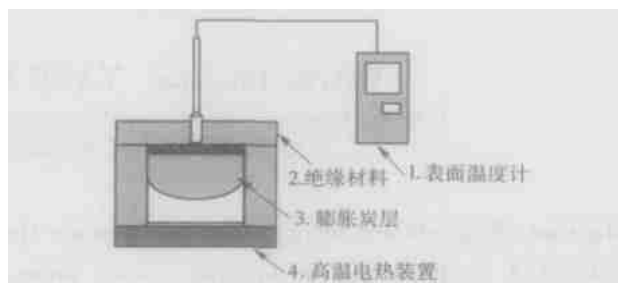


图 1 简易耐火燃烧实验装置

Fig. 1 Combustion experiment device

2 防火涂料膨胀过程分析

火灾发生时,火场温度会在 10 几分钟内上升到 1000 。钢结构温度也随着迅速上升,当防火涂料达到 200 以上时,酸化剂聚磷酸铵开始分解,其分解产物与炭化剂季戊四醇发生酯化反应生成磷酸酯,磷酸酯进一步脱水并交联成碳。此过程中伴随着气化剂三聚氰胺的分解,产生的氨气等气体使得高黏度体系膨胀到原来的十几倍以上^[6-7]。示意图如图 2 所示。该炭质层气孔细小均匀,导热系数接近空气的导热系数。

与火焰或热源接触的表面炭很快被反应,剩下白色无机物保护层,该无机层主要为二氧化钛及

收稿日期: 2004-04-20

基金项目: 国家 863 计划(2002AA302605)

第一作者: 男,1979 年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

其在高温下与磷和氧生成的化合物,能够阻碍氧气进入到炭质层外表面,也能够对反应生成的二氧化碳等阻燃性气体的逸出起抑制作用,从而降低了炭质层的氧化反应速度。

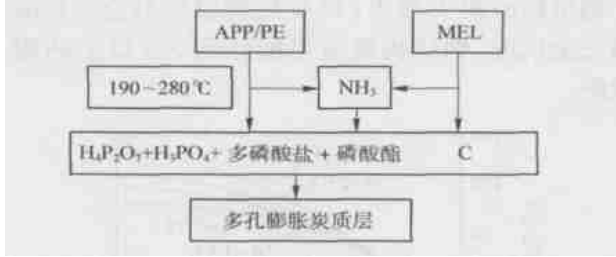


图 2 炭质层形成过程示意图

Fig. 2 Scheme of formation of the foamed cellular char

外层炭被燃烧的同时,内层涂料温度逐渐升高,并略有膨胀。由于内层温度滞后于外层,内层还没有反应完全时,三聚氰胺等有机组分受热气化损失一部分,使得内层不会有外层那么剧烈的膨胀。总之,3 mm 厚的涂料能够膨胀到 5 ~ 15 cm。

3 炭质层绝热模型推导

影响钢结构耐火极限的因素有膨胀炭质层的厚度、炭质层完全反应的时间、导热系数、与火焰的接触面积、钢结构的截面积、无机层的强度、是否散热等。为了便于研究这些因素对炭质层绝热作用的影响规律,将处于火场中的部分钢结构隔离出来,对膨胀产生的炭质层和隔热过程进行适当假设简化。从涂料基本完全膨胀形成隔热的炭质层之后开始,一直到达到临界温度为止,钢结构吸收的热量来自于炭质层的传热,而且是不稳态热传导,从而建立热量通过膨胀炭质层的传递模型,示意图如图 3 所示。

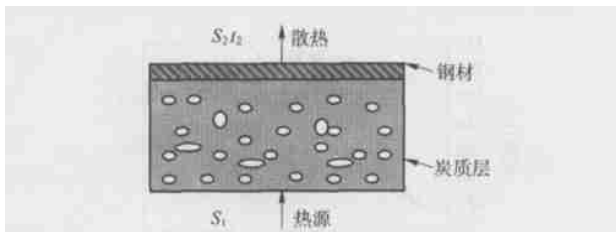


图 3 膨胀炭质层模型图

Fig. 3 Model of the foamed cellular char

3.1 模型假设

涂料在遇火一定时间后很快就膨胀到最高高度,此后不再膨胀,火场温度视为常数,炭质层气孔细小均匀,此时钢结构初始温度 $t_1 = 230$ 。

炭质层的外表面在高温下与氧气反应生成二

氧化碳气体,其反应速度缓慢,认为在整个过程中是一个匀速反应过程,而且反应生成的热量与火场中的热量相比忽略不计,仍然认为炭质层的外表面与火场温度相同。

碳钢的导热系数为 $50 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{°C})$ 左右,炭质层的导热系数在 $0.01 \sim 0.150 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{°C})$ 之间,所以钢材与炭质层的导热系数之比在 2 个数量级以上,从而温度梯度集中在炭质层,忽略钢材内部的热阻,比热容取温度范围内的平均值。无机层的导热系数也远大于炭质层的导热系数,且无机层自形成起就已经达到与火场相同的温度,使热量只能以传导的方式通过炭质层传递给钢材。同时,膨胀炭质层比热容很小,忽略炭质层温度升高吸收的热量。

考察的是从钢结构中隔离的处于火场中的那部分,因而不考虑这部分钢与火场外的那部分钢之间的热量传递。

3.2 绝热模型的推导

导热系数为温度的函数,设 $\lambda = \lambda_0 + at$, λ_0 为 0 时的导热系数, a 为温度系数。设 t_0, t 为火焰和钢温度,单位时间内通过炭质层传导给钢板的热量为

$$Q = S_1(t_0 - t)d / h$$

炭质层反应速度恒定,炭质层的高度匀速降低,完全反应需要的时间为 t_0 ,初始膨胀高度为 h_0 ,则时间 t 时炭质层的高度为 $h = h_0 \left(\frac{t_0 - t}{t_0} \right)$ 。

由于钢结构向大气辐射传热角度因数 $\phi = 1$,为了简化计算,令辐射传热系数 $R = \frac{C_{1-2} \left[\left(\frac{T_w}{100} \right)^4 - \left(\frac{T}{100} \right)^4 \right]}{t_w - t}$,取平均值视为常数。

$Q_{损1} = S_2 R dt$ 钢板温度升高 dt 吸收的热量; $Q_{吸} = Vcdt$; 钢板温度升高 dt 时,直接与空气接触对流传热损失的热量 $Q_{损2} = S_2 dt$; 能量衡算

$$Q_{\lambda} = Q_{吸} + Q_{损} \\ S_1(t_0 - t)d / h = Vcdt + S_2 dt + S_2 R dt \\ \text{即 } \frac{(\lambda_0 + at) S_1(t_0 - t)d}{h_0 \left(\frac{t_0 - t}{t_0} \right)} = (Vc + S_2 + S_2 R) dt \quad (1)$$

整理得

$$\frac{d}{dt} = \frac{(Vc + S_2 + S_2 R) h_0}{\lambda_0 S_1} \frac{dt}{(\lambda_0 + at)(t_0 - t)} \quad (2)$$

对温度由 t_1 到 t_2 , 时间由 0 到 t_2 积分

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{(Vc + S_2 + S_2R)h_0}{0S_1} \frac{dt}{t_1(0 + at)(t_0 - t)} = \int_0^{t_2} \frac{dt}{0(0 - t)}$$

整理既可得温度与时间的对应关系式

$$t_2 = \left\{ 1 - \left[\frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \left(\frac{0 + at_2}{0 + at_1} \right) \right]^{-\frac{(Vc + S_2 + S_2R)h_0}{0S_1(0 + at_0)}} \right\} \quad (3)$$

从基本上完全膨胀开始计时, 此时时间为 17 min(0.2833 h)左右, 不同涂料随配方和种类不同略有差异。所以, 实际耐火时间为

$$= 0 \left\{ 1 - \left[\frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \left(\frac{0 + at_2}{0 + at_1} \right) \right]^{-\frac{(Vc + S_2 + S_2R)h_0}{0S_1(0 + at_0)}} \right\} + 0.2833 \quad (4)$$

公式适用范围是自炭质层基本膨胀完全开始到炭质层被完全反应。由于被完全反应后无机层温度和导热系数都很高, 钢板温度将开始剧烈上升。令 $M = \frac{V}{S_1}$, 表示钢材质量与火焰接触面积之比, 也就是单位受热面积负担的钢质量。

当钢结构四面置于火焰中, 或者热损失相对吸收的热量来说很少可以忽略时, 由式(4)既可得到简化炭质层绝热模型

$$= 0 \left\{ 1 - \left[\frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} \left(\frac{0 + at_2}{0 + at_1} \right) \right]^{-\frac{ch_0M}{0(0 + at_0)}} \right\} + 0.2833 \quad (5)$$

3.3 简化炭质层绝热模型的分析 and 讨论

由于炭质层被完全反应的时间、膨胀高度、导热系数、 M 等都随涂料配方和膨胀过程影响而难于控制, 为了考察这些因素对钢结构耐火极限的影响规律, 用模型分析是一种简单可行的方法, 本实验中钢板绝热良好, 因而简化炭质层绝热模型适用于本实验。将温度系数取为 $0.0012 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{°C})$, 火场温度取为 1000 °C , 将上述因素分别其许可的范围内取不同的值, 代入模型即可得出时间和温度的对应关系, 寻找出它们对耐火极限的作用规律。

3.3.1 炭质层完全反应时间 t_0 对 t_2 的贡献 炭质层完全反应时间 t_0 分别取 1.5, 1.75, 2.0, 2.5 h, t_1 取 $0.04 \text{ (W/m} \cdot \text{°C)}$, $M = 50 \text{ (kg/m}^2)$, $h_0 = 7.5 \text{ cm}$, 计算出不同的温度时间关系图, 其结果如图 4 所示。

可以看出随着炭质层的完全反应时间的延长, 其耐火极限显著增加。因为传热阻力主要集中在炭质层中, 炭质层绝热时间越长, 温度就能够长时间的保持缓慢上升。因而, 炭质层的完全反应时间直接决定了钢结构的耐火极限, 只要炭质层能够在 2 h 内不被完全反应, 钢结构就有可能达到 2 h 以上的耐火极限。

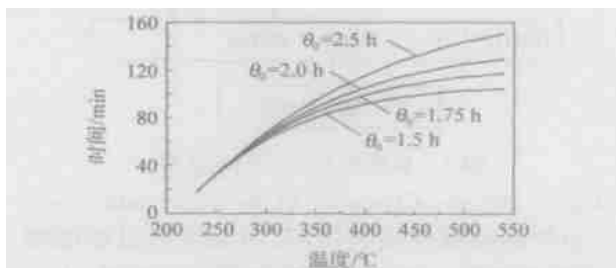


图 4 不同 t_0 条件下的耐火时间—温度图
Fig. 4 Fire proofing time vs. temperature at different t_0 values

决定炭质层的耐燃时间的因素主要是涂料中炭化剂的相对用量及无机层的强度和致密度。由于炭化剂的含量高, 生成炭质层的量就越多, 反应完全所需的时间就越长。同时无机层越致密, 强度越高, 在燃烧过程中不脱落才能够有效阻碍氧气向炭质层表面的扩散, 抑制炭质层表面二氧化碳等反应生成的阻燃性气体的溢出, 保持炭质层外表面处在较低的氧浓度中, 才能降低炭质层的反应速度。因而增加炭化剂的用量, 改进配方增强无机层的致密度和强度对提高钢结构耐火极限具有重要意义。

3.3.2 M 对耐火极限的贡献 M 分别取 20, 30, 40, 50, 60 (kg/m^2), t_0 取 2 h, 计算出不同 M 下的温度时间关系图, 如图 5 所示。当 M 增大, 钢结

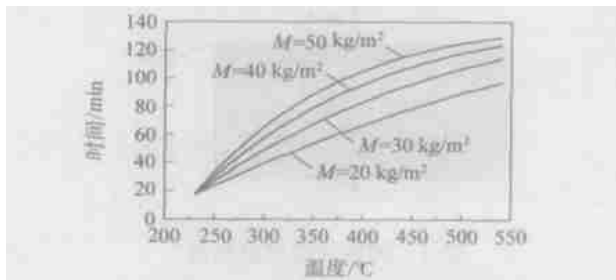


图 5 不同 M 条件下的耐火时间—温度图
Fig. 5 Fire proofing time vs. temperature at different M values

构需要吸收的热量就越多, 要达到临界温度所需的时间就越长, 但是耐火极限并不是与 M 成简单的正比关系, 当 M 超过 $30 \text{ (kg/m}^2)$ 后, 其耐火极限随

M 增加的趋势变得微弱,也就是说从小型钢梁到中型钢梁,耐火极限将会有很大的提高,但是大型钢梁的耐火极限与中型钢梁相比只有很少的提高。建筑用的工字钢或槽钢厚度在 4.5 mm 到 10.5 mm 之间。当膨胀高度为 5 cm 时,14 号工字钢和 40 号工字钢的 M 值分别为 21 和 45.5 (kg/m^2),本实验中的钢板则为 20 (kg/m^2)。

3.3.3 炭质层导热系数 λ_0 对 t_0 的贡献 λ_0 分别取 0.03, 0.06, 0.09, 0.12 $\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$, $M = 50 \text{ kg}/\text{m}^2$, 结果如图 6 所示。可以看出钢结构的耐火极限随导热系数降低而增加,但是导热系数对耐火极限的提高不明显,即使从 0.12 $\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ 降低到极低的 0.03 $\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$,其耐火极限也只有 10 几分钟地提高,而且导热系数的降低,炭质层的强度会变低,所以要想提高钢结构的耐火极限,只要导热系数保持在相对较低的水平即可。

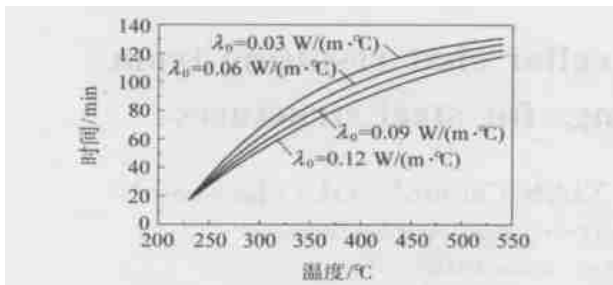


图 6 不同导热系数下的耐火时间-温度图

Fig. 6 Fire proofing time vs temperature at different λ_0 values

3.3.4 h_0 对耐火极限 t_0 的贡献 h_0 分别取 5, 7.5, 10, 12.5 cm, $\lambda_0 = 0.04 \text{ (W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C}))$, 结果如图 7 所示。同样,膨胀高度越高,耐火极限越长,但是

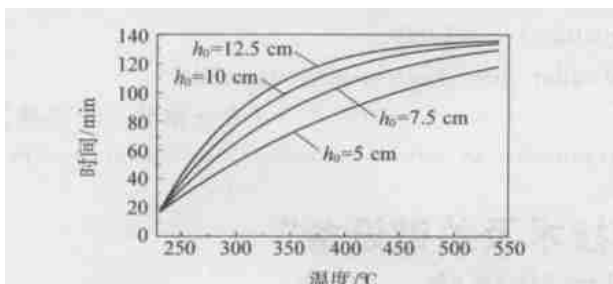


图 7 不同 h_0 下的耐火时间-温度图

Fig. 7 Fire proofing time vs temperature at different h_0 values

当膨胀高度超过 7.5 cm 后,耐火极限只有几分钟地变化,而且高度越高,炭质层气孔越大,无机层就越疏松强度也就越低,燃烧过程中越容易脱落。将膨

胀高度控制在 7.5 cm 左右比较合适,可以获得比较高强度的炭质层和无机层。

4 模型与实验数据比较分析

为了验证简化炭质层绝热模型能否很好的反应,自炭质层基本完全膨胀后钢板的温度上升趋势,改变炭化剂的添加量制备炭质层完全反应时间不同的涂料,将模拟值与实验值绘于图 8 中。从图 8 可以看出,模型曲线和实际温度曲线在前期非常接近,差别很小。由于模型中将许多影响因素进行简化,对计算中所需要的参数在一定范围内取为恒定值,

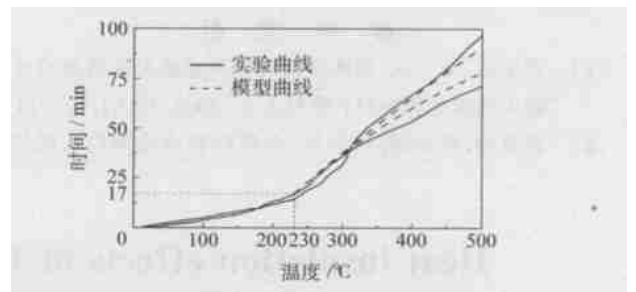


图 8 模型与实验燃烧温度曲线

Fig. 8 Model predicted curve and experiment curve

所以模型曲线都为凸形,表现出很强的规律性。实际上,随着时间的增加炭质层变薄,无机层增厚,炭质层内仍然存在放热化学反应,高温下导热系数的变化难于测量,实验也难于做到绝对的绝热,使得实验曲线呈现凹凸不规则形状。在后期与模型计算值出现明显差异,但是模型仍然能够很好的反应出温度升高的趋势。通过模型还可以对不同类型的钢结构进行关联,利用实验数据也可以近似计算出炭质层的导热系数。

5 结论

1) 对钢结构耐火极限起决定作用的是炭质层被完全反应的时间,通过增加炭化剂的用量和增强无机层的致密度可以显著提高钢结构的耐火极限。

2) 小型钢梁的耐火极限比大中型钢梁要短许多,而大型钢梁相对与中型钢梁的提高则很小。

3) 炭质层的导热系数保持在相对较低的水平,再降低导热系数对钢结构的耐火极限影响不太大。因而,不能盲目地追求低导热系数而损失炭质层的强度。

4) 炭质层的膨胀高度在 7.5 cm 左右最合适,不仅可以明显降低温度梯度,还能够保证炭质层具有足够的强度来保持稳定的结构。

符 号 说 明

- c —— 钢材的平均比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;
- S_1 —— 与热源的接触面积, m^2 ;
- S_2 —— 钢材的散热面积, m^2 ;
- 空气传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$;
- C_{1-2} —— 总辐射因数;
- T_w —— 辐射传热的壁面温度;
- t_w —— 对流传热的壁面温度;
- T —— 环境温度;
- V —— 体积, m^3 ;
- 钢材的密度, kg/m^3 。

参 考 文 献

[1] 覃文清,李 风. 膨胀型防火涂料膨胀发泡质量对涂料防火性能的影响[J]. 涂料工业,2003,33(6),12 - 14

[2] 瞿金清,肖新颜,陈焕钦. 钢结构研究进展[J]. 现代化工,2001,21(6),13 - 16

[3] 杨卫疆,诸秋萍. 膨胀型防火涂料炭化层形成过程探讨[J]. 化学建材,2001(6):20 - 23

[4] 肖新颜,涂伟萍. 膨胀型防火涂料阻燃机理研究[J]. 华南理工大学学报,1998,26(12):77 - 82

[5] Bertell G, Gamino G, Marchetti E, *et al.* Structural studies on chars form fire retardant intumescent systems [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie,1989,16(9):137 - 142

[6] Le Bras M, Bourbigot S. Comprehensive study of the degradation of an intumescent EVA-based material during combustion [J]. Journal of Materials Science,1999,34:5777 - 5782

[7] Baljinder K, Kandola A, Richard Horrocks. Complex char formation in flame-retarded fibre-intumescent combinations [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996,54:289 - 303

Heat insulation effects of foamed cellular char resulting from intumescent fire resistive coatings for steel structures

LIU Xue-jun¹ FU Ruo-yu² GUO Fen¹ XIAN Cai-jun³ GUO Bao-wen³

(1. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. School of materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083;

3. Beijing Sokang Nano Tehnology Co., Ltd, Beijing 100094, China)

Abstract: The fire retardant and heat insulation processes of fire resistive coatings for steel structures were investigated, and a model of heat transfer from fire to steel was proposed. Compared with the experiment data, the effects of the structure and properties of foamed cellular char on the performance of the fire resistive coatings were discussed. It can be concluded that extending the reaction time of the cellular char and increasing the dense of the inorganic layers can prolong the fire proofing time of steel structure remarkably.

Key words: fire resistive coatings for steel structures; foamed cellular char; heat insulation; model

(责任编辑 云志学)

我校“大豆精深加工成套技术及关键设备” 获 2004 年度全国商业科技进步奖一等奖

由我校袁其朋教授等完成的“大豆精深加工成套技术及关键设备”科技成果,获 2004 年度全国商业科技进步奖一等奖。

“全国商业科技进步奖”为中国商业联合会设立的全国性社会力量科学技术奖,获得一等奖的项目可获得申报国家级科学技术奖资格。此次获奖为我校在中国商业联合会首次申报、首次获奖。

(科技处供稿)