

磷酸钾镁胶结剂基钢结构防火涂料研究进展

温婧¹,吴发红^{1,2},殷剑亮³

- (1. 安徽理工大学 土木建筑学院,安徽 淮南 232001;
2. 盐城工学院 土木工程学院,江苏 盐城 224002;
3. 桂林理工大学 土木与建筑工程学院,广西 桂林 541004)

摘要:近年来,随着建筑行业的快速发展,钢结构在各类建筑中得到广泛应用。钢结构具有强度高、施工速度快、抗震等优点,但也存在耐热不耐火的缺陷,遇到火灾时其强度会迅速下降,在钢结构表面涂覆防火涂料是解决这一问题最高效、最经济的措施之一。针对现有钢结构防火涂料在凝结硬化时间、环境保护以及黏结性能等方面的不足,着重介绍了以磷酸钾镁水泥作为胶结剂的新型无机非膨胀型防火涂料的研究现状、防火机理及其发展前景。

关键词:钢结构;防火涂料;磷酸钾镁胶结剂

中图分类号:TU525

文献标志码:A

文章编号:1671-5322(2020)03-0001-05

钢结构凭借其强度高、施工速度快、抗震性能好,以及发生破坏前会有较大的变形预兆等优点被广泛应用于现代建筑中,例如:492 m 高的上海环球金融中心、2008 年北京奥运会主体育场——“鸟巢”体育馆和 2019 年 9 月正式投入运营的北京大兴国际机场等等。钢结构被称作“不会燃烧的材料”,但它耐热不耐火,在高温影响下,其强度会迅速下降。不采取任何防火保护措施的钢结构,其耐火极限仅为 15 min 左右^[1];温度达 500 °C 时,钢结构会因高温发生变形扭曲导致构件软化,温度 800 ~ 1 000 °C 时,钢结构很快会发生塑性变形,丧失全部强度^[2],因此,必须对钢结构进行防火保护,保证其耐火极限在规定范围内。在钢结构表面涂覆防火涂料是最高效、最经济的防火保护措施之一^[3]。

1 钢结构防火涂料概述

钢结构防火涂料作为一种自身不易燃烧的特殊材料,在防火的同时还具有防腐、耐冻融等良好性能^[4];均匀涂覆在建筑材料表面,在给建筑物提供耐火隔热保护层的同时提高建筑材料的耐火极限;当火灾发生时,能够减缓温度上升的速度,

给消防人员提供宝贵的救援时间。

根据文献[5],钢结构防火涂料按照防火机理可以分为:膨胀型钢结构防火涂料和非膨胀型钢结构防火涂料;按照使用场所分为:室内钢结构防火涂料和室外钢结构防火涂料;按照分散介质分为:水基性钢结构防火涂料和溶剂性钢结构防火涂料。根据技术要求,膨胀型钢结构防火涂料的涂层厚度不应小于 1.5 mm,非膨胀型钢结构防火涂料的涂层厚度不应小于 15 mm。虽然膨胀型钢结构防火涂料较非膨胀型钢结构防火涂料外观更为美观,但防火性能方面还是非膨胀型钢结构防火涂料更胜一筹^[6]。

2 非膨胀型钢结构防火涂料研究

非膨胀型钢结构防火涂料根据成膜物的不同,可分为无机和有机两类^[7]。无机非膨胀型钢结构防火涂料通常由胶结剂、无机隔热阻燃材料、助剂等组成。该类防火涂料凭借其自身不燃性以及低传热性,可延缓钢材温度上升,起到保护钢材的效果,主要应用于室内隐蔽场合、钢结构、混凝土隧道内衬、石油化工场所以及芯片车间在内的各类场合^[8]。

收稿日期:2020-04-04

作者简介:温婧(1995—),女,江苏徐州人,硕士生,主要研究方向为磷酸镁水泥材料。

Anton 等^[9]以硅酸盐水泥和高铝水泥作为胶结剂,加入膨胀蛭石、硬硅钙石等无机填料和其他助剂制备了一种耐火性能好,针对混凝土结构隧道的防火涂料。胡克旭等^[10]采用厚型防火涂料对 2 根碳纤维加固的钢筋混凝土梁进行了不同方法的防火保护,结果表明耐火极限可达 2.5 h,在防火涂层中增设钢丝网片对约束防火涂层、防止其开裂和脱落的效果明显。王新钢等^[11]研制了一种在火灾发生时无有害气体产生,可在室内环境中使用,且施工方便、黏结力强、耐火性能优异的新型水性厚型钢结构防火涂料。徐世焯等^[12]在传统硅酸盐水泥的基础上增加了高铝水泥作为胶结剂,选用膨胀珍珠岩粉、膨胀蛭石粉作为阻燃材料,再掺入一定量的聚乙烯醇纤维、减水剂和引气剂,制备了一种新型混凝土钢结构厚型防火涂料,其防火性能符合当时国家标准规定的一级防火涂料要求。刘成楼^[13]在硅酸盐水泥中加入乳胶粉作为胶结剂,以水镁石作为隔热耐火材料,以三聚氰胺作为发泡剂,同时加入耐腐蚀填料、引气剂和憎水剂以提高涂料的耐候性,制备了一种集防火和防腐于一身的新型涂料。杨广营^[14]采用铝酸盐水泥、硅酸盐水泥以及可分散乳胶粉作为胶结剂,膨胀珍珠岩、耐火蛭石等为无机隔热材料,研制了一种在高温火焰作用下涂层无开裂、无坍塌,耐火极限为 120 min 的绿色环保型隧道防火涂料。阎石等^[15]利用有限元分析软件,对具有 NH(UN-H10)厚型防火涂料的 GL2 主梁进行耐火有限元分析,得到选取经济适用的钢结构厚型防火涂料关系式,通过关系式能够很方便地估算出给定耐火时间下 H 型钢梁的厚型防火涂料厚度。

非膨胀型防火涂料通常选用硅酸盐水泥作为胶结剂。硅酸盐水泥与其他水泥相比,价格低廉,耐热、耐水性能较好,但在长期使用过程中其耐碱性和耐久性较差^[16]。此外,为提高耐火性能防火涂料往往会选择三聚氰胺作为发泡剂,在反应过程中,三聚氰胺会释放出氨气造成环境污染,与当前的环保要求背道而驰。与硅酸盐水泥相比,磷酸镁水泥(MPC)的煅烧工艺不需要消耗大量的黏土资源,是一种对环境友好,有利于产业可持续发展的胶凝材料^[17],且 MPC 的耐久性、黏结性等均优于传统硅酸盐水泥,已逐渐成为新的研究热点。

3 磷酸钾镁(MKPC)胶结剂基钢结构防火涂料研究

目前,我国钢结构防火涂料的研究已经取得了不小的进步,其应用也日益广泛,但与部分发达国家相比起步较晚,在施工技术和产品研发方面仍然相对薄弱^[18]。如何克服钢结构防火涂料在凝结硬化时间、环境保护、黏结性能等方面的不足已成为当前的研究重点。

3.1 磷酸盐胶结剂的研究

无机非膨胀型钢结构防火涂料组成中胶结剂的选择极为重要,磷酸盐作为胶结剂具有黏结强度高、凝结硬化速度快等优点,与其相关的研究不在少数。覃文清^[19]通过浓烟锥形量热计、热分析仪、扫描电镜等研究证实了磷酸盐阻燃效果好且无毒,燃烧时不会出现浓烟。张泽江^[20]介绍了三聚氰胺磷酸盐及其衍生物作为阻燃剂的优异性。兰彬^[21]选用硅酸盐和磷酸盐作为胶结剂,以膨胀蛭石、聚乙烯醇、空心微珠、玻璃纤维等作为耐火隔热材料,得到一种耐水、耐碱、耐冻融,同时耐火时间超过 3 h 的隧道防火涂料。周慈^[22]选用磷酸铝混合物作为无机基料,添加催化剂、成碳剂和发泡剂,并首次选用超细矿渣粉作为无机填料,选择二氧化锰和锌粉作为复合催干剂,所得防火涂料的表干时间和实干时间均符合国家二级饰面型防火涂料要求。崔益顺^[23]以磷酸二氢铵和尿素为原料制备阻燃剂聚磷酸铵,通过正交试验得到较优工艺条件,在此条件下合成了聚合度 52.08、阻燃率 49.94% 的 I 型聚磷酸盐产品。朱善文等^[24]以水性环氧树脂为基体,聚磷酸铵为阻燃剂,成功制备了一种兼具较好阻燃性能和形状记忆性能的复合材料。胡拉等^[25]选用阻燃液浸泡单板的阻燃处理方式,研究了磷酸铵盐(MAPC)阻燃处理对桉树胶合板燃烧性能、胶合性能及吸湿性的影响,并且证明了 MAPC 阻燃剂对桉树胶合板具有较好的阻燃、抑烟效果。

3.2 磷酸镁(MPC)胶结剂的研究

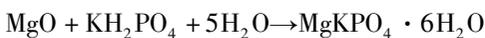
MPC 胶结剂是由氧化镁(MgO)、可溶性磷酸盐、复合缓凝剂和水,按照一定比例配制而成,其本质是酸组分(可溶性磷酸盐)和碱组分(MgO)发生中和反应,生成的磷酸盐水化物具有凝胶性,是一种绿色环保的新型无机胶凝材料^[26]。1939 年 Prosen^[27]首次利用 MgO 和磷酸配制出 MPC,

并用做耐高温制品,但由于硬化凝结速度过快而没有被应用于建筑材料中。为解决 MPC 凝结速度过快这一问题,Stierli^[28]提出了选用硼砂作为缓凝剂,结果发现虽然 MPC 的凝结时间延长了,但其强度却下降了。杨建明等^[29]通过对比分别掺加复合缓凝剂和硼砂的磷酸钾镁水泥(MKPC)发现,复合缓凝剂可以延长 MKPC 的凝结时间,减缓早期水化反应的速度,并使其后期微观结构更加致密,抗压强度明显提高。谢晓丽等^[30]研究了以 MgO 和磷酸二氢钾(KH₂PO₄)反应所得产物为结合剂的高铝质耐火浇注料的性能,并证实可以通过改变 MgO 的活性、硼砂的加入量来调节体系的凝结时间。

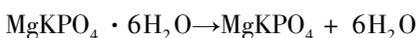
由于中和反应加入的酸组分(可溶性磷酸盐)不同,因此生成的 MPC 种类也不同,目前研究较多的是 MKPC 体系和 MAPC 体系。Sugamat 等^[31]选择 MgO 和磷酸二氢铵作为原料制备 MAPC,证实了 MAPC 强度高、黏结性能好、耐久性好,但在其制备过程中会释放出刺激性气体氨气,长时间操作会造成环境污染以及机器损伤。Singh 等^[32-33]首先提出用钾磷酸盐代替铵磷酸盐配制 MKPC,之后许多学者^[34-36]针对 MKPC 体系进行了研究,证实了 MKPC 也具备凝结硬化快、早期强度高、黏结性能和耐高温性能好等优点。

根据 Chau 等^[37]、Mestres 等^[38]的研究,MKPC 水化过程可分为:(1)选用 KH₂PO₄ 为磷酸盐,KH₂PO₄ 在水中充分溶解,电离出 H⁺; (2)MgO 在酸性溶液中溶解并电离出 Mg²⁺,Mg²⁺ 进入溶液与水发生反应形成 Mg(H₂O)₆²⁺; (3)Mg(H₂O)₆²⁺ 吸附在未溶解的 MgO 粉表面,KH₂PO₄ 溶解后的 PO₄³⁻ 和游离的 K⁺ 与 Mg(H₂O)₆²⁺ 发生反应生成胶凝产物;(4)随着反应的继续,水化产物逐渐形成柱状晶体并与未溶解的 MgO 相互搭接形成网状结构。

其主要水化反应方程式可表示为^[39]:



MgKPO₄ · 6H₂O 受热阶段主要反应方程式如下:



3.3 磷酸钾镁(MKPC)胶结剂基钢结构防火涂料的防火机理

MKPC 胶结剂是一种自身不燃且导热性低的材料^[40],用于防火涂料时能够有效地延缓温度传递,同时,MKPC 胶结剂较 MAPC 胶结剂更为绿色

环保,且凝结硬化速度快、凝结硬化时间可控,可以有效降低因涂层面干燥时间过长而造成的时间和人工的浪费,随着行业发展对绿色环保要求的日益提高,MKPC 受到越来越多的关注。

MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料的防火机理主要可概括为:

(1)MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料属于无机非膨胀型钢结构防火涂料。无机材料本身具有低导热性、自身不燃的特性,高温条件下可形成耐火隔热层,起到反射热量的作用^[41],此外,加入膨胀珍珠岩等轻质材料也能够降低导热系数。火灾发生时,材料自身的低导热性可以阻挡温度向内部结构传递,延缓钢结构温度上升。

(2)MKPC 胶结剂的原材料 MgO 是一种性能优异的耐火材料。它由菱铁矿高温煅烧而成,熔点为 2 800 °C,耐高温、耐腐蚀^[42],被广泛应用于冶金、水泥、陶瓷等高温行业^[43]。镁砂作为耐火材料能够很好地承受物理和化学变化,使材料结构在高温下不会发生破坏^[44]。

(3)MKPC 胶结剂的水化产物(MgKPO₄ · 6H₂O)是鸟粪石的同类物质^[45]。当温度达到 100 °C 时^[46],MKPC 胶结剂中的游离水与水化产物中的结晶水受热开始产生蒸汽,在水蒸发的过程中,MgKPO₄ · 6H₂O 吸收大部分热量以提高燃点,从而使包括钢结构在内的材料维持在一个稳定的温度,可以有效延缓火灾的蔓延。

此外,MKPC 胶结剂不仅具有高黏结性^[47-48],而且与钢材之间也具有较好的黏结力,这是由于可溶性磷酸盐与铁反应生成了磷酸铁类化合物^[49],使其与钢材之间不仅具有物理黏结,还存在因致密的水化结构而产生的胶结力,可以有效地避免因钢材表面涂层脱落而降低防火保护效果的情况发生。

4 磷酸钾镁(MKPC)胶结剂基钢结构防火涂料的优势及发展前景

目前针对 MKPC 的研究以其水化机理、缓凝机理、力学性能和耐久性为主,关于 MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料的研究还处于起步阶段。MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料作为一种耐高温性能优异的新型无机胶凝材料,不仅可以解决目前非膨胀型钢结构防火涂料在应用中存在的耐久性差、黏结性不足和环境污染等问题,还具有早强快硬、黏结性高、耐久性好等优点。同时,生产过

程中为防止 MKPC 胶结剂早期硬化凝结速度过快,还可通过添加实验室自配的复合缓凝剂达到缓凝效果,从而满足施工需求。虽然目前以 MgO 和 KH_2PO_4 为原料制备 MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料的研究还较少,但因其具有独特优势,且随着社会的不断发展进步和对绿色环保型材料越来越大的需求, MKPC 胶结剂的应用前景将日益广阔,关于 MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料的研究也必将得到进一步发展。

5 结语

(1) MKPC 胶结剂具有早强快硬的特性,用作防火涂料胶结剂时,能够减少涂层面干燥等待时间,缩短施工工期、提高施工效率;

(2) MKPC 胶结剂作为一种新型绿色环保材料,在 MKPC 胶结剂基钢结构防火涂料的配制过

程中,不会产生刺激性气体,对环境友好,符合当前的节能环保要求,更加有利于社会的可持续发展;

(3) MKPC 胶结剂中的水化产物($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$)在高温下能够吸收大部分热量,使得包括钢结构在内的材料维持在一个稳定的温度,直至材料中的自由水被完全蒸发;

(4) MKPC 胶结剂是一种具有化学黏结性能的无机胶凝材料,黏结性较强,能够保证防火涂料与钢材之间的黏结效果,避免钢结构上防火涂层发生脱落;

(5) MKPC 胶结剂的性能优异,但造价过高,较普通硅酸盐水泥高近 10 倍,给其推广应用造成了阻碍,但凭借优异的性能 MKPC 胶结剂仍然具有广阔的发展前景,而如何降低其造价将是今后的研究重点。

参考文献:

- [1] 陈凤,刘军辉,仲晓林. 钢结构防火涂料的发展[J]. 上海涂料,2008,46(12):24-27.
- [2] 蔡建中. 国内外钢结构防火涂料的技术发展与研究[J]. 绿色建筑,2014,6(4):39-42.
- [3] 刘承友,但建明,乔浩,等. 无机成膜剂对膨胀型钢结构防火涂料成膜及防火性能影响的研究[J]. 化工新型材料,2019,47(2):232-236.
- [4] 魏小赞,王艳艳,王小瑞. 防火涂料研究新进展[J]. 山东化工,2019,48(20):83-84.
- [5] 中华人民共和国应急管理部. 钢结构防火涂料:GB 14907—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- [6] 曹杰伟,应志登. 钢结构防火涂料研究进展[J]. 消防界(电子版),2019,5(18):64.
- [7] 崔学军,李国军,任瑞铭. 无机非膨胀型防火涂料的现状及其发展的可行性[J]. 上海涂料,2007,45(1):30-33.
- [8] 徐龙贵,王春久,王德义. 单组分粉末聚合物改性的非膨胀型防火涂料及其应用现状[J]. 中国涂料,2008,23(12):66-69.
- [9] ANTON O, WU X. Fire-proof material:US7101614B2[P]. 2006-09-05.
- [10] 胡克旭,何桂生. 碳纤维加固钢筋混凝土梁防火方法试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2006,34(11):1451-1456.
- [11] 王新钢,毛朝君. 新型水性厚型钢结构防火涂料的研究及其施工技术[J]. 新型建筑材料,2007,34(8):39-42.
- [12] 徐世焜,李宾宾,李贺东. 新型混凝土结构厚型防火涂料的研制[J]. 新型建筑材料,2016,43(5):1-4,13.
- [13] 刘成楼. 厚涂型钢结构防火防腐涂料的研究与应用[J]. 现代涂料与涂装,2009,12(11):16-19.
- [14] 杨广营. 隧道防火涂料的制备与性能研究[D]. 西安:长安大学,2013.
- [15] 阎石,衣欣,綦宝晖,等. 具有厚型防火涂料的 H 型钢梁耐火性能参数分析[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2014,30(1):85-89.
- [16] 孙厚超,马爱群,石飞停,等. 磷酸盐隧道防火涂料组成结构设计和性能研究[J]. 森林工程,2017,33(3):110-115.
- [17] 刘凯,李东旭. 磷酸镁水泥的研究与应用进展[J]. 材料导报,2011,25(13):97-100.
- [18] 甘子琼,戚天游,肖华荣. 钢结构防火涂料现状及其发展[J]. 涂料工业,2004,34(3):42-46.
- [19] 覃文清. 新型节能保温材料现状及阻燃技术的研究[J]. 新型建筑材料,2011,38(8):72-75,81.
- [20] 张泽江. 三聚氰胺磷酸盐及其衍生物在防火材料中的应用[J]. 消防技术与产品信息,2001(9):21-23.
- [21] 兰彬. 新型隧道防火涂料的研究[D]. 重庆:重庆大学,2005.
- [22] 周慈. 环境友好型无机水性防火涂料的研制[D]. 西安:西安建筑科技大学,2008.
- [23] 崔益顺. 聚磷酸铵制备及性能研究[J]. 化工矿物与加工,2011,40(7):15-17.

- [24] 朱善文,陈帅杰,王恩亮,等. 聚磷酸铵/水性环氧形状记忆阻燃复合材料制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版),2019,41(6):786-792.
- [25] 胡拉,陈志林,詹满军. 磷酸铵盐阻燃处理桉树胶合板的研究[C]//中国阻燃学会. 2012年中国阻燃学术年会论文集. 北京:中国阻燃学会,2012:146-149.
- [26] 秦国新,焦宝祥. 磷酸镁水泥的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2019,38(4):1075-1079,1085.
- [27] PROSEN E M. Refractory material for use in making dental casting; US2152152[P]. 1939-03-28.
- [28] STIERLI R F, TRARVER C C, GAIDIS J M. Magnesium phosphate concrete compositions; US19740525687[P]. 1976-06-01.
- [29] 杨建明,史才军,常远,等. 掺复合缓凝剂的磷酸钾镁水泥浆体的水化硬化特性[J]. 建筑材料学报,2013,16(1):43-49.
- [30] 谢晓丽,严云,胡志华. MKP结合高铝质耐火浇注料的性能研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2007(6):22-25,59.
- [31] SUGAMA T, KUKACKA LE. Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions[J]. Cement and Concrete Research, 1983, 13(4):499-506.
- [32] SINGH D, WAGH A S. Phosphate bonded structural products from high volume wastes; US5846894[P]. 1998-12-08.
- [33] WAGH A S, JEONG S Y, SINGH D. High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes[C]//Proc of First International Conference on High Strength Concrete. Kona; ASCE, 1997:533-542.
- [34] 丁铸,李宗津. 早强磷硅酸盐水泥的制备和性能[J]. 材料研究学报,2006,20(2):141-147.
- [35] 邵云霞,顾玉萍,杨建明. 磷酸钾镁胶结材料早期水稳定性调控技术研究[J]. 硅酸盐通报,2013,32(6):1141-1145.
- [36] 于长娟. 磷酸钾镁水泥(MKPC)砂浆硫酸盐腐蚀行为及其机理研究[D]. 镇江:江苏科技大学,2018.
- [37] CHAU C K, QIAO F, LI Z J. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(6):2911-2917.
- [38] MESTRES G, AGUILERA F S, MANZANARES N, et al. Magnesium phosphate cements for endodontic applications with improved long-term sealing ability[J]. International Endodontic Journal, 2014, 47(2):127-139.
- [39] 崔磊,吴发红. 磷酸镁水泥基材料的研究[J]. 四川建材,2018,44(4):21-22.
- [40] LI Z. Fire resistance of magnesium phosphate cement[J]. Journal of Food Agriculture and Environment, 2013, 11(3):2542-2546.
- [41] 马利娟. 关于新型混凝土钢结构厚型防火涂料的研究[J]. 建材与装饰,2018(39):56-57.
- [42] 智顺华,曹林洪,王超,等. 氧化镁陶瓷的烧结工艺研究[J]. 人工晶体学报,2010,39(2):455-458,469.
- [43] 郭玉香,彭强,曲殿利,等. 轻烧氧化镁活性对镁砂烧结性能及显微结构的影响[J]. 耐火材料,2018, 52(3):176-179.
- [44] 周玉军,唐建洪,唐大才,等. 镁铝尖晶石质耐火材料的开发与应用[J]. 中国金属通报,2018(8):193-194.
- [45] MATHEW M, SCHROEDER L W. Crystal structure of a struvite analogue, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [J]. Acta Crystallographica Section B, 1979, 35(1):11-13.
- [46] CHONG L L, YANG J M, XU Z Z, et al. Freezing and thawing resistance of MKPC paste under different corrosion solutions[J]. Construction and Building Materials, 2019, 212:663-674.
- [47] 杨全兵,张树青,杨钱荣,等. 新型快硬磷酸盐修补材料性能[J]. 混凝土与水泥制品,2000(4):8-11.
- [48] 姜洪义,梁波,张联盟. MPB超早强混凝土修补材料的研究[J]. 建筑材料学报,2001,4(2):196-198.
- [49] 纪荣健,杨建明,吴庆,等. 水玻璃对大流动度的磷酸铵镁水泥浆体性能的影响[J]. 硅酸盐通报,2020,39(1):28-33.