

М. М. Гивлюд, В.-П. О. Пархоменко*, С. П. Брайченко
Національний університет "Львівська політехніка",
*Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЦНІСНИХ ПОКАЗНИКІВ БЕТОНУ НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙНОГО ЦЕМЕНТУ

© Гивлюд М. М., Пархоменко В.-П. О., Брайченко С. П., 2016

Методами фізико-хімічного аналізу вивчено вплив цеолітвмісного композиційного цементу на процеси тверднення бетону та зміну фазового складу цементного каменю при нагріванні до температури 1000 °С. Експериментально встановлено, що наявність у складі композиційного цементу доменного гранульованого шлаку та цеоліта призводить до підвищення міцнісних показників бетону при нагріванні понад 700 °С внаслідок утворення легкоплавких евтектичних розплавів, які заповнюють утворені у процесі дегідратації клінкерні складові пори та можуть з'єднувати між собою окремі фрагменти бетону. Підтверджено підвищення залишкової міцності бетону при його нагріванні в межах температур 500–1000 °С на 60–70 % та підвищення модуля пружності у 1,8–2,0 рази порівняно з бетоном на портландцементі. Запропоновано склади захисних покриттів на основі наповнених мінеральними матеріалами поліметилфенілсилоксану для підвищення вогнестійкості бетонних будівельних конструкцій. Вогнезахисне покриття наносять на поверхню бетону методом лакофарбової технології. Особливістю таких покриттів є низька температура формування та здатність виконувати вогнезахисні функції при нагріванні до 1400 °С внаслідок утворення високоміцних силосан-силікатних і силосан-оксидних зв'язків. Встановлено, що вогнезахисне покриття підвищує залишкову міцність бетону при нагріванні до 1000 °С на 31 %.

Ключові слова: бетон, композиційний цемент, залишкова міцність, модуль пружності, вогнезахисне покриття.

In the article physical and chemical analysis was studied the influence of zeolite-containing composite cement on the concrete hardening processes and its composition change under heating 1000 °C. The presence of blast furnace granulated slag and zeolite composite in cement increases the strength characteristics under heating to temperatures above 700 °C. This phenomenon occurs due to synthesis of fusible eutectics that fill the interstices, formed during clinker dehydration. As the result, the individual concrete pieces are being tied. The increase of remaining durability of concrete is confirmed at his heating with in the limit of temperatures 500–1000 °C on the 60–70 % a increase of the module of resiliency in 1,8–2,0 times, that comparatively with a concrete on portland cement. Compositions of sheeting are offered on the basis of filled with mineral materials of polymethylphenylsiloxane for the increase of fire-resistance of concrete building constructions. Fire retardant coating applied to the surface by concrete paint technology. Coating's feature is the slow temperature formation and the ability to perform fire-retardant features under heating to temperatures 1400 °C due to the formation of high siloxane-silicate and siloxane-oxygen bonds. Was found fireproof coating increases residual strength concrete when heated to 1000 °C on 31 %.

Key words: concrete, composite cement, residual strength, module of resiliency, fire proof coverage.

Постановка проблеми. У всіх технічно розвинених країнах розвиток будівельних технологій спрямований на розроблення нових ефективних матеріалів, що дає змогу значно скоротити енергетичні та матеріальні затрати. Виробництво бетонних та залізобетонних конструкцій, які є

визначальними будівельними матеріалами, постійно збільшується. Тому заміна частини клінкера в цементі відходами техногенного виробництва з підвищеним вмістом активних мінеральних добавок сприятиме збереженню природних ресурсів. Враховуючи сучасні світові тенденції, все більшого значення набувають композиційні цементи, що є альтернативою традиційному портландцементу. Вказані цементи повинні містити згідно з вимогами не менш ніж два види мінеральної добавки різної природи активності.

Сучасні тенденції збільшення кількості пожеж та інших надзвичайних ситуацій, які призводять до їх виникнення, вказують на важливість питань визначення вогнестійкості бетонних і залізобетонних будівельних конструкцій, особливо тих, що отримані на нових видах в'язучих матеріалів. При цьому необхідно враховувати питання технологічних особливостей виготовлення бетонних конструкцій на основі композиційних цементів.

Найнадійнішим та універсальним засобом захисту бетонних будівельних конструкцій від дії агресивних зовнішніх середовищ та вогню є використання вогнезахисних покриттів. При цьому міцнісні властивості самого матеріалу повинні поєднуватися зі високими показниками водостійкості та експлуатаційними характеристиками самих покриттів.

Конкуренція у галузі використання вогнезахисних покриттів спричинила пошук нових компонентних складів за допомогою сучасних методів досліджень, розширення асортименту та жорсткості умов експлуатації матеріалів, які потребують захисту. Відсутність таких технологій значно зменшує довговічність бетонних конструкцій в умовах дії агресивних атмосферних факторів, високих температур та вогню.

Аналіз останніх досліджень. Будівельні конструкції на основі бетону згідно із ДБН В 1.1-7-2002 повинні забезпечити необхідну межу вогнестійкості. З врахуванням сучасних технологій виробництва, а саме зменшення площі перерізу основних будівельних конструкцій виникає необхідність вивчення впливу виду в'язучого на їх вогнестійкість.

Відомо [1, 2], що при твердненні портландцементу та його різновидів утворюються водовмісні кристалогідрати, які під дією високих температур пожежі розкладаються з руйнуванням кристалохімічної структури, що супроводжується втратою міцнісних характеристик, і як результат, руйнуванням конструкції [3, 4].

При нагріванні бетону в інтервалі температур 100–300 °С внаслідок виділення вільної та часткової кристалохімічної вологи збільшується пористість та міцність. З подальшим нагріванням за 600 °С внаслідок дегідратації водовмісних сполук клінкерних матеріалів з утворенням значної кількості тріщин значно зменшується міцність [5, 6]. Нагрівання бетону в інтервалі температур 600–1200 °С внаслідок повного руйнування кристалогідратної структури цементного каменя з утворенням великої кількості мікрodefektів цементного каркаса спричиняє сильне падіння міцності внаслідок збільшення граничних деформацій тиску. Ці процеси та їх інтенсивність залежать переважно від виду в'язучого та мінеральних добавок, які вводять під час виготовлення цементу. Температуро- і вогнезахист на їх поверхні ізолювальних щільних екранів можуть зменшити прогрівання підкладки та збільшити її довговічність при дії високих температур протягом заданого терміну. Вибір способу високотемпературного захисту залежить від стану конструкції, температури експлуатації, умов експлуатації, агресивності навколишнього середовища, техніко-економічних показників та інших факторів.

Температуро- і вогнезахисні покриття на основі мінеральних в'язучих (рідкого скла) і наповнювача (спучений перліт, азбест та інші) обмежуються температурою до 700 °С [7].

Ефективними є захисні покриття, що спучуються, високотемпературний і вогневий захист яких досягається внаслідок спучування вихідного складу за відносно невисоких температур. Їх перевага в тому, що вони, нанесені на конструкцію тонким шаром, практично не збільшують їхньої маси, але при цьому значно підвищують температуро- і вогнестійкість та доступні в експлуатації [8]. Такі покриття складаються із полімерної зв'язки наповнювача, антипірена і спучуючих додатків, але мають суттєві недоліки, основним з яких є ґрунтування поверхні та низька ефективність.

Тому необхідно вилучати недоліки існуючих складів покриттів та співвідношення компонентів. Оскільки більшість полімерних зв'язок розкладається при нагріванні понад 200 °С, шукають нові матеріали зі значно вищими і малогорючими властивостями. Наявність сполук, які у полімерному ланцюзі замість атомів Карбону містять атоми інших елементів, а саме Алюмінію і Силіцію, може суттєво підвищити термічні властивості завдяки збільшенню мінеральної частини. Найцікавіші в цьому аспекті поліорганометалосилоксани, ланцюги яких побудовано з атомів Силіцію, Оксигену і Карбону [9].

Мета роботи полягає у встановленні впливу виду в'язучого на міцнісні характеристики бетону в умовах пожежі та можливість підвищення його меж міцності захисними покриттями.

Результати досліджень. Для отримання бетонних зразків розміром 100x100x100 мм використано як в'язуче портландцемент ПЦ І-500, шлакопортландцемент ПЦІІ/А-Ш-500 та композиційний цемент КЦ V/A (ДСТУ Б В.2.7-46:2010). Дрібний заповнювач – пісок Ясинецького родовища, модуль крупності – $M_{кр} = 1,12$ (ДСТУ Б В.2.7-32-95), а крупний – щебінь Томашгородського родовища фракції 5–20 мм (ДСТУ Б В.2.7-74-98). Запроектований клас бетону за міцністю становив С 25/30. Відомо [2, 6], що при твердінні бетону утворюються водовмісні сполуки клінкерних матеріалів та добавок до цементу. Їх масова частка у складі бетону залежить від виду цементу, що, своєю чергою, значно впливає на поведінку бетону в умовах високих температур пожежі.

Процес твердіння бетону проходить внаслідок гідратації клінкерних складових цементу з утворенням водовмісних кристалогідратів, які переважно впливають на вогнестійкість бетонних конструкцій. Методом рентгенофазового аналізу (рис. 1) встановлено, що через 7 діб гідратації на дифрактограмах фіксуються лінії негідратованого цементу ($d/n = 0,276; 0,259$ нм), кальцію гідроксиду ($d/n = 0,490; 0,263$ нм), кальцію гідросульфоалюмінату ($d/n = 0,970; 0,550$ нм) та кальцію гідрокарбоалюмінату ($d/n = 0,760; 0,388$ нм) (рис. 2).

Через 28 діб твердіння відзначається підвищення інтенсивності рефлексів кальцію гідроксиду та гідросульфоалюмінату і зменшення дифракційних максимумів кальцію гідрокарбоалюмінату

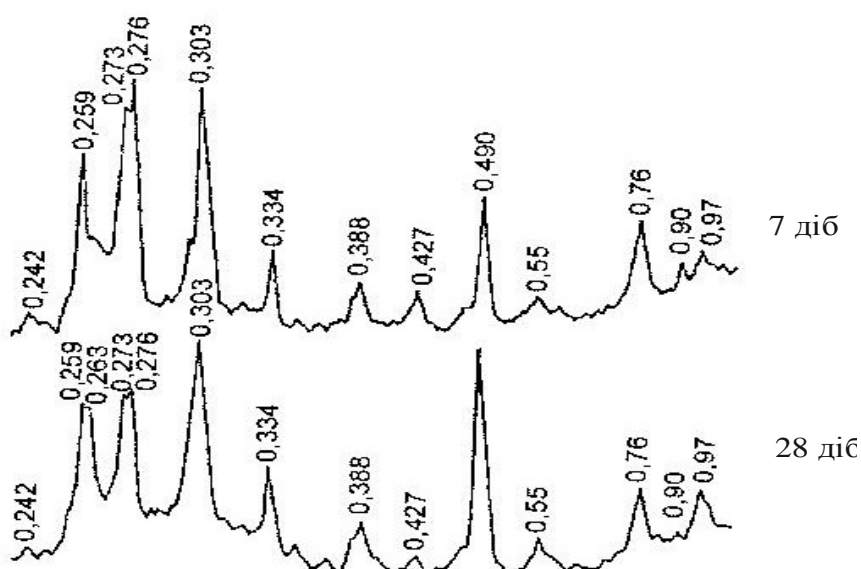


Рис. 1. Дифрактограми каменю на основі цеолітвмісного композиційного цементу

Деструкцію цементного каменю на основі цеолітвмісного композиційного цементу вивчали за допомогою методу комплексного термічного аналізу (рис. 3). На кривих ДТА виявлено три ендоефекти при 130, 510 та 780 °С. Перший ендоефект виникає внаслідок виділення близько

11 мас. % води з гідросилікатів, а другий належить кальцію гідроксиду. При цьому маса виділеної води близько 3 мас. %. Розклад кальцію гідроксиду, який відіграє значну роль у формуванні структури цементного каменю, може спричинити суттєве зниження міцнісних показників бетону при нагріванні понад 500 °С. Ендоефекти при температурі нагрівання 780 °С стосуються руйнування кальцію гідрокарбонату. Загальна втрата маси зразка 19,2 мас. %.

Під час нагрівання понад 780 °С на кривій ДТА спостерігається плавний спад, який характеризує повільне утворення скловидного розплаву із доменного гранульованого шлаку. Такий розплав заповнює утворені у процесі дегідратації клінкерних складових цементу пори і тим самим армує бетон, підвищуючи міцнісні показники.

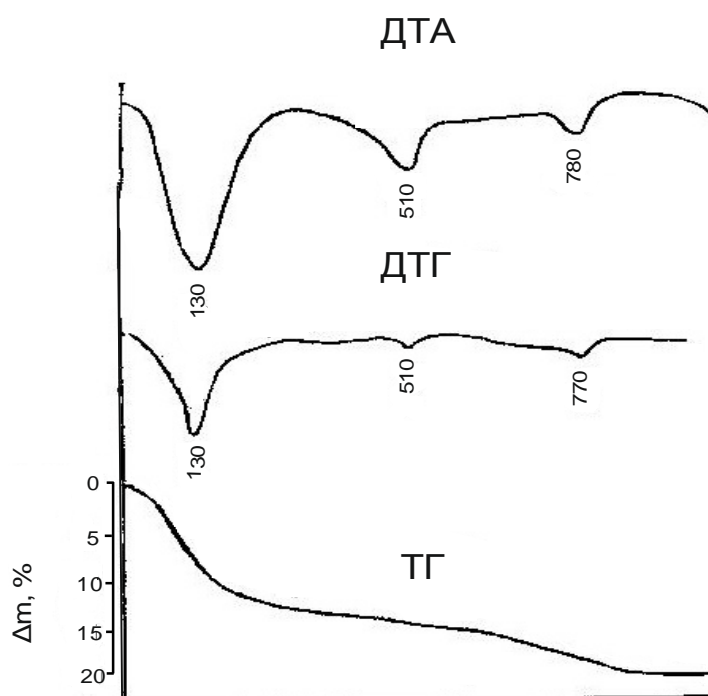


Рис. 2. Дериwатограма цеолітвмісного композиційного цементу, гідратованого 28 діб

Досліджено вплив цеолітвмісного композиційного цементу на механічні показники бетону при нагріванні до 500, 800 та 1000 °С.

Таблиця 1

Вплив температури нагрівання та виду в'язучого на зниження міцності бетону

Вид в'язучого	Температура нагрівання, °С			
	20	500	800	1000
	Коефіцієнт зниження міцності бетону			
Портландцемент ПЦІ-500	1,00	0,63	0,22	0,17
Композиційний цемент КЦ V/A	1,00	0,68	0,37	0,28

Після твердіння протягом 28 діб міцність бетону на стиск становила 32,1 МПа, що відповідає його марці М30. Нагрівання бетону до 500 °С призводить до зниження міцності на стиск бетону на основі портландцементу, шлакопортландцементу та композиційного цементу відповідно до 19,1 МПа, 20,2 МПа та 21,7 МПа, що відповідає коефіцієнту зниження міцності 0,63, 0,65 і 0,68. Підвищення температури нагрівання бетону на ПЦ І-500 до 800 °С призводить до інтенсивного

падіння міцності на стиск до 7 МПа внаслідок інтенсивності деструкції кальцію гідроксиду та кальцію гідрокарбонату. Для бетону на основі цеолітвмісного композиційного цементу міцність на стиск становила 11,8 МПа, а коефіцієнт зниження міцності становить 0,37, що на 0,15 вищий порівняно з звичайним бетоном. Нагрівання бетону до 1000 °С призводить до інтенсивного падіння міцності всіх досліджуваних зразків внаслідок деструкції цементних складових. Необхідно зазначити, що коефіцієнт зниження міцності бетону на основі композиційного цементу на 64 % менший порівняно з бетоном на портландцементі, що очевидно пояснюється армуючим впливом склоподібного розплаву, який утворюється при нагріванні понад 780 °С з доменного гранульованого шлаку та цеоліта.

Досліджено вплив виду в'язучого бетону на його деформативні властивості залежно від температури нагрівання (табл.2).

Встановлено, що інтенсивне зниження модуля пружності бетону та його міцності проходить при нагріванні в інтервалі температур 360–500 °С, що пов'язано з процесами дегідратації складових цементного каменю. Нагрівання до 1000 °С також зменшує модуль пружності, але при використанні композиційного цементу його показник удвічі вищий порівняно з бетоном на звичайному портландцементі.

Таблиця 2

Залежність модуля пружності бетону від виду в'язучого та температури нагрівання

Вид в'язучого	Температура нагрівання, °С			
	20	500	800	1000
Модуль пружності, E · 104, МПа				
ПЦ I-500	2,1	0,30	0,15	0,10
ПЦ II/A-III-500	1,9	0,31	0,18	0,11
КЦ V/A	2,0	0,34	0,24	0,17

Підвищити механічну міцність бетону в умовах нагрівання та дії вогню можна завдяки вогнезахисним заходам. Для цього розроблено склади вогнезахисних покриттів на основі наповненого алюмінію оксиду та золи винесення поліметилфенілсилоксану. Склад вогнезахисного покриття такий, мас. %: поліметилфенілсилоксановий лак – 40–50; алюмінію оксид – 20–40; зола винесення Бурштинської ТЕС – 20–30.

Вихідні композиції для захисних покриттів отримують у вигляді суспензій внаслідок сумісного механохімічного оброблення компонентів у кульових млинах, яке супроводжується прививанням полімеру до наповнювача. Покриття наноситя на вироби лакофарбовою технологією. Затвердіння покриттів проходить на підкладках під час випаровування розчинника із утворенням просторово зшитої структури. Важливою особливістю таких покриттів є низька температура формування (до 300 °С) та здатність виконувати захисні функції при нагріванні до 1400 °С завдяки утворенню високоміцних силоксан-силікатних, силоксан-оксидних та металосилоксанових зв'язків.

Дослідженнями встановлено, що захисне покриття підвищує залишкову міцність бетонів на всіх видах в'язучого на 18, 24 та 31 %, відновленого при нагріванні до 500, 800 та 1000 °С. При цьому модуль пружності зростає на 12, 17 та 24 %.

Висновки. 1. Методами фізико-хімічного аналізу встановлено, що на процес деструкції цементного каменю бетону на основі композиційного в'язучого впливають його фазовий склад та структура, яка утворилася у процесі твердіння. Експериментально доведено, що при нагріванні бетону до 500 °С завдяки інтенсивній деструкції кальцію гідроксиду знижується міцність бетону в межах 32–37 %. Нагрівання до 800 °С спричиняє подальше зниження міцності бетону на звичайному портландцементі на 78 %, а на композиційному – лише на 63 %, що пояснюється флюсоучою дією

доменного гранульованого шлаку. При нагріванні до 1000 °С бетони на досліджуваних в'язучих мають доволі низьку міцність на стиск, що підтверджує необхідність їх вогнезахисту.

2. Запропоновано склади покриттів на основі наповненого алюмінію оксиду та золи винесення поліметилфенілсилоксану для підвищення вогнестійкості бетону.

1. Сомченко С. В. Роль этtringита в формировании и генезисе структуры камня специальных цементов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005. – 154 с. 2. Саницкий М. А. Влияние кристаллохимических особенностей твердых фаз на процессы их гидратации и свойства цементного камня // II Международное совещание по химии и технологии цемента. Т. 2. – М.: ЦИП – Центр, 2000. – С. 61–67. 3. Кошмаров Ю. А. Новые методы расчёта огнестойкости и огнезащиты зданий и сооружений // Пожарная безопасность. – 2002. – № 2. – С. 91–98. 4. Поздєєв С. В. Обґрунтування вибору режимів нагріву зразків для експериментально-розрахункового методу визначення вогнестійкості залізобетонних будівельних конструкцій / С. В. Поздєєв, О. В. Некора, А. В. Поздєєв // Пожежна безпека: збірник наукових праць – Львів, ЛДУБЖД, 2006. – № 9. – С. 125–132. 5. Мосаков И. Л. Огнестойкость строительных конструкций. / И. Л. Мосалков, Г. Ф. Плюснина, А. Ю. Фролов. – М.: ЗАО “Спецтехника”, 2001. – 496 с. 6. Саницкий М. А. Модифіковані композиційні цементы / М. А. Саницкий, Х. С. Соболев, Т. Є. Марків. – Львів: Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2001. – 130 с. 7. Машляковский Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Л.: Химия, 1989. – 184 с. 8. Антонов А. В. Горение коксообразующих полимерных систем / А. В. Антонов, И. С. Решетников, Н. А. Халтуринский // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 7. – С. 663–673. 9. Ємченко І. В. Вплив каоліну на технологічні властивості та структуру наповнених силіційорганічних покриттів / І. В. Ємченко, М. М. Гивлюд // Вопросы химии и химической технологии, Днепропетровск. – 2008. – № 3. – С. 97–98.