

М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко, О.І. Передрій, І.В. Маргаль

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва
*Львівська комерційна академія,
кафедра експертизи товарів та послуг,
**Луцький національний технічний університет,
кафедра товарознавства та експертизи в митній справі

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОГНЕЗАХИЩЕНОГО БЕТОНУ ПОКРИТТЯМИ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНОГО ПОЛІАЛЮМОСИЛОКСАНУ

© Гивлюд М.М., Ємченко І.В., Передрій О.І., Маргаль І.В., 2010

Експериментальним та розрахунковим методом визначено коефіцієнти теплопровідності та теплосмності бетону при нагріванні. Встановлено температурні залежності впливу умов нагрівання на вогнестійкість захищених покриттями бетонних конструкцій.

Ключові слова: вогнезахист, теплопровідність, теплосмність, бетон, високотемпературна корозія, захисні покриття.

By an experimental and calculation method the thermal conductivity and coefficients of heat capacity of concrete at heating was determined. Temperature dependences of influencing of terms of heating on the fire-resistance of the concrete constructions protected by coatings are set.

Keywords: fire resistance, heat conduction, heat capacity, concrete, high-temperature corrosion, protective coatings.

Постановка проблеми. Бетонні та залізобетонні конструкції, виготовлені із дотриманням усіх технічних вимог, можуть тривалий час протистояти негативним впливам атмосферно-кліматичного зовнішнього середовища та дії високих температур і вогню. Під час експлуатації вони поступово змінюють свої фізичні, структурні та фазові властивості внаслідок фізико-хімічних процесів тужавіння в'язучого.

Створення умов для випробування температуро- та вогнестійкості бетонних і залізобетонних конструкцій визначається тепловою та силовою реакцією у внутрішніх шарах елементів, яка формується на основі теплофізичних та структурно-фазових властивостей матеріалу.

Тому наукові та техніко-економічні прогнози на майбутнє спонукають до подальшого покращання якості бетону та залізобетону за високих температур, чого можна досягти за рахунок раціонального добору компонентного складу і модифікування їх поверхні захисними покриттями.

Для дослідження поведінки бетонних та залізобетонних конструкцій в умовах пожежі розглядають теплову і силову реакцію у внутрішніх шарах елементів, яка ґрунтується на заданих теплофізичних, структурно-фазових та механічних властивостях. Тому постає питання вивчення впливу складу бетону та захисного покриття на його довговічність.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Сьогодні відбувається докорінне переорієнтування поглядів проблем матеріалознавства на довговічність та споживчі властивості бетонів, які можуть використовуватися в умовах високих температур та дії вогню [1].

Головним чинником, який впливає на будівельні бетонні конструкції під час пожежі, є висока температура, внаслідок чого вони втрачають несучу здатність і руйнуються. Дія високої температури та механічних навантажень призводить до створення у конструкціях деформацій теплового розширення, зсідання і повзучості [2, 3]. У процесі нагрівання та дії високих температур

на довговічність будівельних бетонних конструкцій істотно впливає фазовий склад, вид в'язучого і наповнювача за рахунок різниці термомеханічних властивостей. Напруження, що виникають у бетоні внаслідок температурного градієнта під час нагрівання, можуть призвести до його руйнування [4, 5]. Важливим елементом, що впливає на поведінку бетонних конструкцій під час нагрівання, є також вид армуючого компонента та його поведінка в умовах пожежі.

Для порівняльних досліджень як армувальний матеріал використовували каолінове волокно, яке одержано з розплаву. Його стійкість до дії високих температур визначається рекристалізаційною здатністю, що призводить до істотної втрати міцності і руйнування, та температурною стійкістю, яка відповідає температурі появи рідкої фази.

Стійкість волокна проти рекристалізації пов'язана із вмістом у ньому оксидів-склоутворювачів. Кристалізаційна здатність системи залежить від компонентного складу волокна і визначається із урахуванням діаграми стану. Чим менший у системі вміст склоутворювача, тим більша швидкість охолодження розплаву. Здатність оксидів до склоутворення визначається критерієм Гаріно–Каніна, який має такий вигляд:

$$A = z^2 \left(\frac{V_v}{V_c} \right) \frac{4}{3}, \quad (1)$$

де z – ступінь окиснення; V_v, V_c – відповідно сумарний об'єм пустот і катіонів в одиниці маси.

Оксиди, які мають критерій A , більший за 1000, є типовими склоутворювачами. Із шести оксидів-склоутворювачів з критерієм, більшим за 1000, найдоцільніше використовувати SiO_2 і його вміст у системі має бути не меншим за 30 мас.%. Для збільшення температуростійкості до складу волокна можна вводити вогнетривкі оксиди (Al_2O_3 , MgO , CaO), що відповідає складу природних матеріалів, з яких одержують вказаний матеріал.

Втрата міцності під час рекристалізації залежить не тільки від речовинного складу волокна, але й від його діаметра. У товстих волокнах (більше за 10 мкм) внутрішні напруги, які призводять до руйнування в процесі кристалізації, набагато більші, ніж у тонких (1...5 мкм). Тому жаростійкі каолінові волокна повинні мати діаметр у межах 5...12 мкм.

Для розрахунку вогнезахисної здатності вогнезахисних покриттів бетонних конструкцій необхідні знання показників коефіцієнтів теплопровідності та теплоємності [6], особливо для матеріалів, які захищені захисними покриттями, які спучуються під час нагрівання.

Мета досліджень полягає у встановленні температурних залежностей коефіцієнтів теплопровідності та теплоємності вогнезахисних покриттів, які спучуються.

Результати досліджень. Композиційні захисні покриття на основі наповнених поліалюмосилоксанів мають низку позитивних властивостей, які створюють умови формування вогнезахисного шару на поверхні бетону.

Утворення первинної композиційної структури захисного покриття полягає в ініційованому механохімічному прививанні поліалюмосилоксану до мінерального наповнювача у кульових млинах, що характеризується процесами фізичної адсорбції, руйнуванням кристалічної ґратки оксидів тощо.

Склади вихідних композицій для захисних покриттів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склади вихідних композицій для захисних покриттів на основі наповненого поліалюмосилоксану (КО-978)

№ з/п	Вміст КО-978 мас %	Вміст наповнювачів, мас. %				
		Al_2O_3	ZrO_2	Каолін	Каолінове волокно	TiO_2
1	30	30	36,5	-	3,5	-
2	30	40	11,5	15	3,5	-
3	30	30	22	12,5	3,5	2

Формування якісного покриття для забезпечення надійного вогнезахисту бетону залежить від фізико-хімічних процесів на межі “покриття–бетон” та визначається складом вихідних композицій і

умовами затверднення. Встановлено оптимальні показники в'язкості вихідних композицій (20...26 с за ВЗ-4) та сухого залишку після затверднення (75...80 мас. %). Максимальне значення мікротвердості ($248,3 \text{ н/м}^2 \cdot 10^{-6}$) як критерію ступеня затверднення, що досягається при нагріванні до 200°C або витримуванні за кімнатної температури протягом 24 годин.

Вивчення змін властивостей досліджуваних бетонних зразків на основі портландцементу (ПЦ П/А-Ш), шлакопортландцементу (ШПЦ Ш/А), гранітного заповнювача (фракція 5–20 мм) і каолінового волокна за високих температур здійснювали після їх тверднення протягом 28 діб з подальшим нагріванням при 473, 673, 873, 1073, 1273 К згідно зі стандартним режимом пожежі. Розрахункова марка вихідного бетону В 20.

Характер зміни міцності бетону при нагріванні наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості бетону при нагріванні

№ з/п	Температура нагрівання, К	Границя міцності, МПа					
		при стиску			при згині		
		не армований	на основі ПЦ П/А-Ш (армований каоліновим волокном)	на основі ШПЦ Ш/А (армований каоліновим волокном)	не армований	на основі ПЦ П/А-Ш (армований каоліновим волокном)	на основі ШПЦ Ш/А (армований каоліновим волокном)
1	293	21,13	20,92	18,21	1,24	2,02	1,68
2	473	27,21	29,37	24,12	1,32	2,83	2,51
3	673	16,20	17,72	19,18	0,94	2,14	2,31
4	873	9,67	12,53	12,07	0,67	1,76	1,92
5	1073	3,07	5,22	8,93	1,03	1,60	1,97
6	1273	4,01	6,09	10,01	1,12	1,72	2,01

Аналіз зміни фізично-механічних властивостей бетону (табл. 2) залежно від температури показав, що при нагріванні до 473 К міцність на стиск і згин зростає відповідно на 45...50 і 14...40 % за рахунок ущільнення структури, виділення води із гелеподібних складових в'язучого і кристалізації кальцію гідроксиду. Нагрівання до температури 673 К приводить до зменшення міцності бетону на стиск при майже стабільній міцності на згин армованих каоліновими волокнами зразків. Значне падіння міцності на стиск (25...50 %) проходить при нагріванні в інтервалі температур 673–873 К за рахунок дегідратації продуктів тужавіння цементу. Мінімальне зменшення міцності на стиск спостерігається для бетонів на основі шлакопортландцементу. Необхідно відзначити, що міцність на згин зменшується на 40 % для не армованого волокнами зразка і на 12,5...25 % для армованого.

Нагрівання зразків до 1073 К приводить до зменшення міцності на стиск неармованого бетону майже на 85 %, що практично означає його руйнування. Для бетону на основі шлакопортландцементу зменшення міцності при цій самій температурі становить близько 50 %.

Поверхня зразків покрита тріщинами розміром від 3 до 30 мм. Подальше нагрівання до 1273 К веде до незначного підвищення міцності зразків на стиск і згин внаслідок часткового спікання матеріалу за рахунок активного кальцію оксиду.

Згідно із даними електронної мікроскопії в основній масі мікроструктура в'язучого представлена значною кількістю гідратних утворень у вигляді дрібних голчастих і лускоподібних кристалів, рівномірно розподілених серед гідросилікатної маси в об'ємі речовини, що твердне. Під час нагрівання до 873 К на формування мікроструктури цементного каменя впливають процеси термодеструкції складових продуктів гідратації клінкеру. Мікрофотографія сколу бетону за вказаної температури підтверджує попередні дані про зміну структури, внаслідок чого вона перетворюється із щільної на пухку. Пористість в'язучої складової значно зростає внаслідок утворення окремих субмікрочастин. Нагрівання до температури 1273 К призводить до часткового оплавлення поверхні бетону з одночасною появою значної кількості великих пор і розривів.

Під час нагрівання бетону відбувається зміна пористості, яка значною мірою пливає на значення фізико-механічних показників матеріалу. Згідно з даними рис. 1 пористість бетону починає активно зростати при нагріванні вище від 673 К.

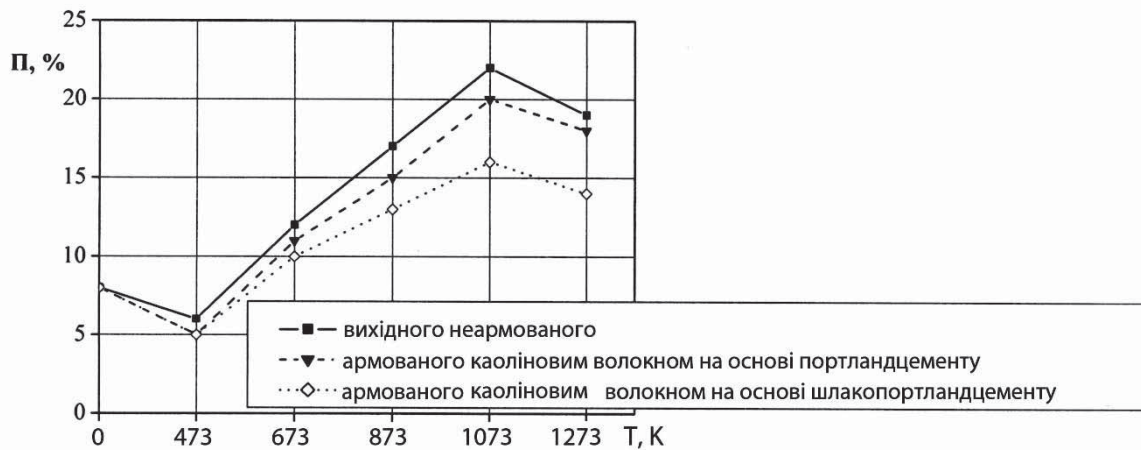


Рис. 1. Зміна пористості бетону під час нагрівання

В інтервалі температур 673–1073 К пористість бетону збільшується на 45–50 % для вихідного неармованого й армованого каоліновим волокном на основі портландцементу.

Для бетону на основі шлакопортландцементу характер зміни пористості під час нагрівання має менш екстремальний характер. Збільшення пористості у цьому інтервалі температур нагрівання становить всього 6 %, що можна пояснити утворенням на поверхні дегідратованих частинок тонкої плівки склоподібної фази із шлакової складової цементу та стабілізацією структурно активних компонентів. За рахунок явища адсорбційного модифікування поверхні окремих частинок високо-в'язкою склоподібною фазою виникають сприятливі умови формування мінімально напруженої мікроструктури, результатом чого є вищі показники міцності, порівняно зі зразками на основі портландцементного в'язучого.

Нагрівання всіх досліджуваних зразків в інтервалі температур 1073–1273 К зменшує пористість на 12–17 % з рахунок процесів спікання компонентів бетону і часткового оплавлення його поверхні.

Загальна схема випробувань складається з одностороннього нагрівання досліджуваного зразка у вогневій печі при стандартному температурному режимі нагрівання. Розмір бетонних плит становив 400 x 400 мм, товщина 20 мм. Вогнезахисне покриття наносили на всю поверхню плит товщиною 0,6–0,8 мм і висушували за кімнатної температури протягом 24 годин. Зі зворотної сторони плити, яка не зазнавала нагрівання, була влаштована негорюча ізоляція плитами Rockwool. Вся багатощарова конструкція була повернута випробувальним покриттям у бік печі для нагрівання (рис. 2).

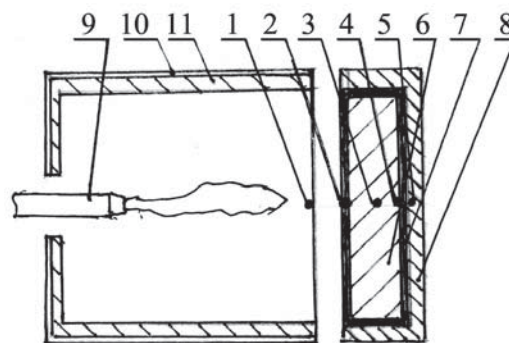


Рис. 2. Схема установки для випробувань вогнезахисного покриття бетону:
 1–5 – термовари; 6 – зразок; 7 – вогнезахисне покриття; 8 – теплоізоляція;
 9 – палик; 10 – сталевий корпус; 11 – футерування печі

Для визначення коефіцієнтів теплопровідності та теплоємності покритого бетону необхідно розв'язати рівняння теплопровідності Фур'є, яке ґрунтується на залежності температури, часу і координати у вигляді:

$$C_v(T) \frac{dT}{dt} = \text{div} (\lambda_{(T)} \text{grad} (T)), \quad (2)$$

де C_v – об'ємна теплоємність, Дж/м³·К; $\lambda_{(T)}$ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К.

Оскільки процес нагрівання бетону є нестационарним, то для розв'язання рівняння Фур'є використовують умови III роду

$$-\lambda_{(T)} \left. \frac{dT}{dx} \right|_w = Q_{(T)} (T_{\text{кп}} - T), \quad (3)$$

де d – коефіцієнт теплообміну, Вт/м²·К; $T_{\text{кп}}$ – температура камери печі, К.

Оскільки досліджуване покриття случується, величина збільшення початкової товщини при нагріванні є невідомою, то коефіцієнти теплопровідності і питомої об'ємної теплопровідності належать до вихідної товщини. Для розв'язання поставленої задачі використано спеціальний ітераційний метод [7], який дає змогу враховувати результати обох випробувань, що значно підвищує його точність.

На рис. 3 і 4 наведено залежності ефективних коефіцієнтів теплопровідності та питомої теплоємності від температури.

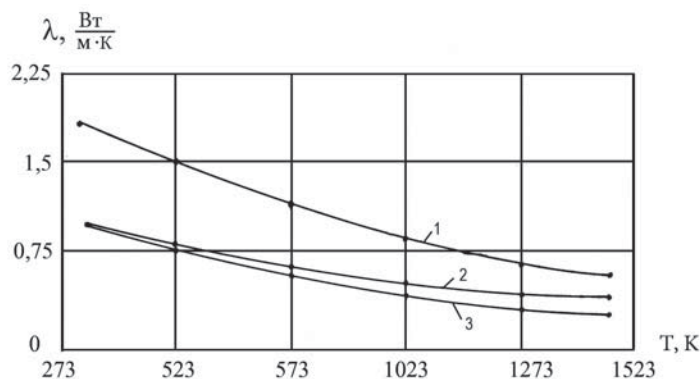
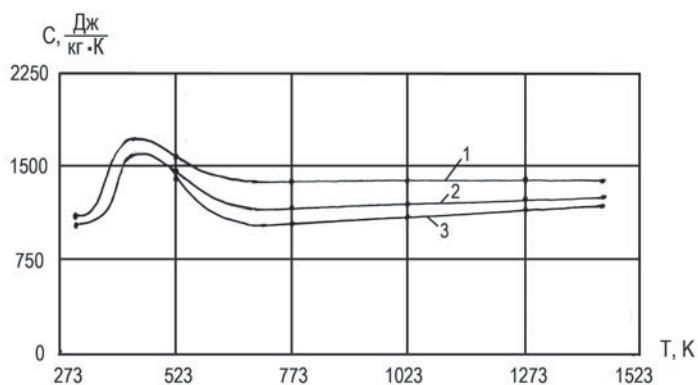


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності бетону при нагріванні: незахищеної 1 – незахищеного; 2 – захищеного покриттям на основі портландцементу; 3 – захищеного покриттям на основі шлакопортландцементу

Як видно з рис. 3, підвищення температури нагрівання приводить до поступового зменшення коефіцієнта теплопровідності бетону за рахунок зменшення вмісту води. Для вогнезахищеного бетону показник коефіцієнта теплопровідності майже у 2 рази нижчий внаслідок утворення на його поверхні спученого теплоізоляційного шару, товщина якого 8...12 мм.

Питома теплоємність для усіх досліджуваних зразків при нагріванні до температури 433 К зростає на 70...80 % за рахунок фізико-хімічних процесів, які проходять у бетоні та покритті. При нагріванні до температури вище від 673 К показник теплоємності практично має монотонний характер (рис. 4).



Мікроструктура поверхні спученого вогнезахисного покриття на основі наповненого поліалюмосилоксану (рис. 5) представлена кристалічною плівкою, армованою кристалами муліту, каолінового волокна та частково силікатним розплавом. Структура сколу вогнезахисного покриття (рис. 5, б) є значно поризованою, що підтверджує її високу теплоізолюючу здатність.

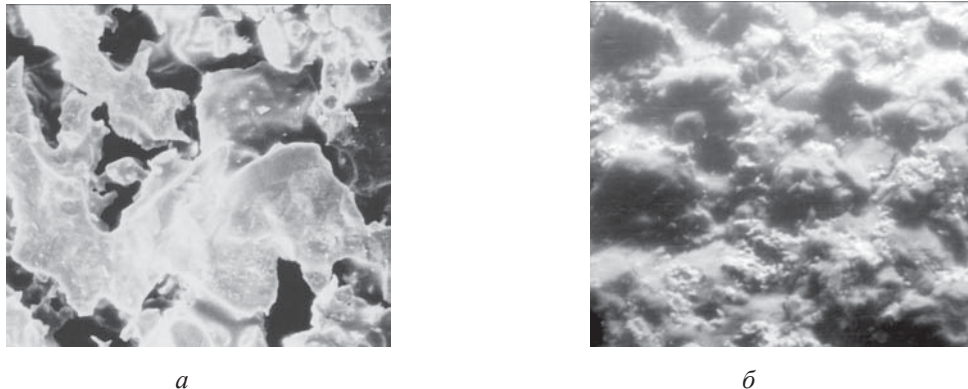


Рис. 5. Мікроструктура поверхні (а) та сколу вогнезахисного покриття (б) при нагріванні до 1273 К ($\times 500$)

Дослідженнями встановлено, що межа вогнестійкості рядового бетону на портландцементі і гранітному крупному заповнювачі без армування становить 62 хв, армованому – 88 хв, а на шлакопортландцементі – 125 хв.

Для збільшення довговічності бетонів під час експлуатації в умовах високих температур доцільно застосовувати вогнезахисті покриття, у яких захисний механізм ґрунтується на процесі спучування в умовах пожежі й утворення на поверхні матеріалу жаростійкого шару.

Механізм вогнезахисної дії покриття ґрунтується на створенні теплоізолюючого і температуростійкого шару на поверхні матеріалу за рахунок спучення під час нагрівання з формуванням пористої і міцної структури, армованої ниткоподібними кристалами алюмінію силікату. Покриття володіє високою адгезійною міцністю за кімнатної температури (5,3–5,8 МПа), а нагрівання в інтервалі температур 673–1273 К зменшує її значення на 15...20 % за рахунок термоокисної деструкції в'язучого. Покриття на сухий бетон наноситься пошарово товщиною до 0,8 мм. При нагріванні зразків вище від 673 К за рахунок газоподібних продуктів термодеструкції поліалюмосилоксану відбувається спучення покриття і його об'єм зростає у 6,2...10,5 раза при задовільній адгезійній міцності до бетону.

Висновок. Виконаними дослідженнями встановлено факт зміцнення фізико-механічних показників бетону за допомогою армування розтягнутої зони каоліновими волокнами під дією високих температур. Нанесенням на поверхню бетону покриття, яке спучується при нагріванні, можна збільшити межу вогнестійкості на 30...40 %.

1. ДСТУ Б.В.1.1-4.98. Будівельні конструкції. Методи випробувань на вогнестійкість. Загальні вимоги. 2. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Романова В.В. Специальные вяжущие на основе композиций системы $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2003. – № 6. – С. 66–69. 3. Некрасов К.Д., Шейкин А.Е., Федоров А.Е. Влияние нагревания на прочность тяжелого бетона // Труды НИИЖБ “Жаростойкие бетоны”. – Госстройиздат, 1964. 4. Юзьків Т.Б., Лоза М.З. Вплив високих температур на міцність композиційних портландцементів з механохімічною активацією // Пожежна безпека. – Львів: ЛШПБ, 2005. – № 6. – С. 68–70. 5. Жаростійкі антикорозійні захисні покриття для конструкційних матеріалів / М.М. Гивлюд, В.А. Свідерський, А.Б. Федунь / Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів / Мат. III Міжн. конф. – Львів, 1996. – С. 182–184. 6. Новак С.В. Математическое моделирование процессов теплообмена в огнестойких конструкциях. Автореферат канд. дис. – Харьков: Институт проблем машиностроения НАН Украины, 1996. – 24 с. 7. Круковский П.Г. Обратные задачи теплопереноса (общий инженерный подход) – К.: Институт технической теплофизики НАН Украины, 1998. – 224 с.