

У. Д. Марущак, М. А. Саницький, Ю. В. Олевич
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра будівельного виробництва

ВПЛИВ ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОМОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСНО-АРМОВАНИХ БЕТОНІВ

© Марущак У. Д., Саницький М. А., Олевич Ю. В., 2018

Одним з інноваційних рішень покращення механічних властивостей бетонів в умовах впливу підвищених температур є використання портландцементних матеріалів, модифікованих на наномасштабному рівні. Досліджено вплив комплексного наномодифікування полікарбоксилатним суперпластифікатором, ультра- та нанодисперсними мінеральними добавками, а також дисперсного армування термостійкими базальтовими волокнами на властивості бетонів на основі портландцементу, які через 1 та 7 днів тверднення піддавались дії підвищених температур 200, 400 і 600 °С. Визначено втрату маси, міцність на згин і стиск, пористість, усадку, водопоглинання бетонів після впливу підвищеної температури. Показано, що наномодифіковані бетони характеризуються високою ранньою та стандартною міцністю, підвищеною міцністю після впливу температур у діапазоні від 105 до 600 °С. Міцність на стиск наномодифікованого бетону через 1 і 7 днів тверднення в нормальних умовах і витримування при 400 °С зростає до 89,8 та 107,4 МПа відповідно, при цьому аналогічна міцність контрольного бетону становить відповідно 40,2 та 60,0 МПа. Дисперсне армування термічностійкими базальтовими волокнами забезпечує додаткове підвищення фізико-механічних показників наномодифікованого фібробетону.

Ключові слова: бетон, підвищені температури, наномодифікування, дисперсне армування, ультра- та нанодисперсна мінеральна добавка, міцність.

U. Marushchak, M. Sanytsky, Y. Olevych
Lviv Polytechnic National University,
Department of construction production

INFLUENCE OF ELEVATED TEMPERATURES ON THE PERFORMANCE OF NANOMODIFIED FIBER-REINFORCED CONCRETES

© Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y., 2018

Exposure to elevated temperatures has detrimental effects on the properties of concretes based on the Portland cement, leading to irreversible changes, up to total failure. One of solutions to improve resistance of structures after exposure to high temperatures may be the use of cement-based materials modified at the nanoscale. The influence of complex nanomodification with polycarboxylate ether superplasticizer, ultra- and nanofine mineral additives and volume fiber-reinforcement by thermal stability basalt fibers on the behavior of Portland cementing materials exposed to elevated temperatures was investigated. After 1 and 7 days of curing period the concrete specimens were exposed to elevated temperatures of 105, 200, 400 and 600 °C typical for fire environment. The mass loss, flexural and compressive strength, porosity, shrinkage, water adsorption of the specimens exposed to the elevated

temperatures were determined. The nanomodified Portland cementing materials are characterized by high strength at early and later age, exhibit enhanced stability of mechanical properties when exposed to temperatures in a range of 105 to 600 °C. The compressive strength of nanomodified concrete after 1 and 7 days of hardening at normal conditions and exposed to temperatures from 400 °C is increased to 89.8 and 107.4 MPa respectively. The adding of thermal stability basalt fibers is provided additional strength increase of nanomodified fiber-reinforced concrete. The possibility of obtaining nanomodified rapid hardening Portland cementing materials with high thermal resistance is provided by water demand reducing, system particle packing optimization, increasing cement matrix density, stimulating nucleation processes in the intergranular space, acceleration of hydration process and pozzolanic reaction, three-dimensional reinforcement of structure. Lower water/cement ratio and higher degree of water binding into hydration products decreases the total porosity, shrinkage and the rate of shrinkage of the nanomodified fiber-reinforced concrete by providing the rigidity increasing of the solid matrix to resist deformation.

Key words: concrete, elevated temperature, nanomodification, fiber-reinforcement, ultra- and nanofine mineral additive, strength.

Постановка проблеми. Вирішення проблеми підвищення довговічності будівель та споруд, гарантування їхньої безпечної експлуатації та надійності досягають за допомогою розроблення і впровадження високоміцних будівельних композитів, стійких в умовах тепловогневого впливу та дії високих температур. Будівельні конструкції можна використовувати за підвищених температур у короткочасному або довгостроковому режимі, що пов'язано з технологічним нагріванням у різних виробничих процесах, або з дією вогню при пожежах. У цьому разі міцність будівельних матеріалів за високих температур визначає стійкість елементів конструкцій.

Аналіз публікацій. Бетон характеризується здатністю зберігати достатню міцність протягом певного періоду нагрівання, що зменшує ризик руйнування конструкцій, забезпечуючи проведення виробничих процесів чи рятувальних операцій. Вогнестійкі властивості бетону забезпечують перешкоджання поширенню вогню як у будівлях, так і в суміжних спорудах, проте дія високих температур спричиняє деструктивні процеси в цементній матриці, що може призводити до зміни механічних властивостей, порушення цілісності захисного бетонного шару конструкцій, а також зниження їх жорсткості та стійкості [1]. В умовах тривалої дії високих температур бетон на основі портландцементу характеризується суттєвим зниженням міцності за температури 600 °C, що спричиняється втратою контактів у зоні “цементний камінь–заповнювач” та розкладом портландиту – продукту гідролізу алітової фази. Крім цього, C-S-H фази, які є основним компонентом в гідратованому портландцементному камені, зневоднюються в температурному інтервалі від 105 °C до 400 °C, що призводить до усадкових деформацій, збільшення мікротріщин і пористості та викликає зниження міцності [2].

Проникність бетону, розмір конструкційних елементів та швидкість підвищення температури є важливими параметрами, що регулюють виникнення внутрішнього тиску, спричиненого газоподібними продуктами розкладу. За низької проникності бетону може виникнути його вибухове руйнування за порівняно низької температури, що зумовлює дефрагментацію бетонного шару, який захищає сталеву арматуру, та втрату загальної структурної міцності [1]. Вимоги щодо стійкості конструкцій в умовах вогню та підвищених температур змушують розробляти нові рішення проектування термостійкого високоміцного бетону на основі портландцементу.

Одним із інноваційних способів одержання ефективних швидкотверднучих бетонів з покращеними характеристиками в умовах термовогневого впливу є використання нанотехнологічних методів, що базуються на модифікуванні структури цементу нанорозмірними частинками [3]. З цією метою використовують ультрадисперсні додаткові цементувальні матеріали (мікрокремнезем, метакаолін тощо). Проведено дослідження використання нанокремнезему для підвищення термомеханічних характеристик цементних композитів [4, 5]. Ультра- та нанодисперсні частинки

характеризуються високою питомою поверхнею, визначають запас “надлишкової” поверхневої енергії, що дає змогу прискорити пуцоланову реакцію, отримати високу щільність упаковки цементної системи, збільшити кількість контактів і здійснювати істотніший вплив на синтез міцності портландцементних систем в ранньому та проектному віці, а також забезпечити підвищені механічні властивості після термічного впливу порівняно із бетонами на основі портландцементу. Тривимірне зміцнення та підвищення тріщиностійкості композитів на основі портландцементу досягається за рахунок об’ємного дисперсного армування фіброю різного виду, що дозволяє перерозподіляти локальні деформації по об’єму конструкції [6, 7]. Для композитів стійких в умовах дії високих температур важливо використовувати термічно стабільну фібру, що дає змогу зменшити розтріскування поверхневого шару та збільшити енергію руйнування після нагрівання [8, 9].

Мета статті. Дослідити властивості дисперсно-армованих бетонів на основі наномодифікованих цементувальних систем в умовах дії підвищених температур.

Матеріали та методи досліджень. Запроектовано склади дрібнозернистого бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем, які містять портландцемент ПЦ І-500Р-Н ПрАТ “Івано-Франківськцемент”, мікро- та нанокремнезем, полікарбоксилатний суперпластифікатор (PCE), з використанням заповнювачів (пісок Жовківського родовища ($M_k = 1,8$) та піску з відсіву подрібнення фракції 2–5 мм) оптимізованого гранулометричного складу, що забезпечило максимальну щільність і мінімізацію об’єму міжзернових порождин композитів на макро- та мезорівні структури. Дозування PCE становило 1,5 % від маси цементу для досягнення консистенції модифікованих бетонних сумішей, визначених за розпливом конуса, 160–180 мм. Дисперсне армування наномодифікованого бетону здійснено термостійкими базальтовими волокнами довжиною 12 мм в кількості 1 мас.%. Бетон на основі ПЦ І-500Р-Н використали як контрольний. Компоненти дрібнозернистого бетону змішували відповідно до вимог EN 196-1. Волокна поступово додавали після змішування сухих компонентів із водою і суперпластифікатором.

Зразки дрібнозернистих бетонів розміром 40x40x160 мм витримували в нормальних умовах тверднення (відносна вологість 90–100 %, температура 20 ± 2 °C). Через 1 та 7 діб тверднення зразки сушили за постійної температури 105 °C протягом 48 год. Після чого зразки витримували в електричній печі за підвищених температур 200, 400 та 600 °C протягом 4 год згідно з ДСТУ Б. В.2.7-249:2011. Після охолодження зразки випробовували на міцність на стиск, згин, визначали втрату маси, усадку, водопоглинання.

Результати досліджень. Бетони на основі наномодифікованих надшвидкотверднучих цементуючих систем характеризуються міцністю на стиск через 28 діб 110,8 МПа, що відповідає класу міцності С 90/105 з швидким наростанням ранньої міцності в нормальних умовах тверднення ($f_{cm1}/f_{cm28} = 0,31-0,32$; $f_{cm2}/f_{cm28} = 0,55-0,56$) [10]. У зв’язку з цим, їх випробування у разі дії підвищених температур 105, 200, 400, 600 та 800 °C згідно з ДСТУ Б В.2.7-249:2011 проводили у проміжному віці через 1 добу тверднення та в проектному віці – через 7 діб. Міцність бетону контрольного складу, який піддавали впливу температури через 1 добу тверднення в нормальних умовах, після сушіння ($t = 105 \pm 5$ °C) зростає на 60,9 % і на 77,6 % у разі витримання за температури 200 °C (рис. 1). Після витримання за температури 600 °C міцність бетону знижується на 25 % порівняно з міцністю за температури 400 °C. Залишкова міцність бетону базового складу після 800 °C знижується до 10,0 МПа.

Міцність наномодифікованого та дисперсно-армованого наномодифікованого бетонів через 1 добу тверднення і витримання при 200 °C збільшується в 2,6–2,8 раза порівняно з бетоном контрольного складу. Залишкова міцність наномодифікованих бетонів за 400 °C зростає до 89,8–93,6 МПа. Суттєве підвищення ранньої міцності наномодифікованих бетонів обумовлене оптимізацією упаковки системи частинками ультрадисперсних мінеральних добавок, яка визначає початкову щільність системи, наявністю енергетично активних ультра- та нанодисперсних частинок в додаткових цементуючих матеріалах, які взаємодіють з Са (ОН)₂ (рання пуцоланова реакція) з

додатковим утворенням продуктів гідратації в неклінкерній частині портландцементних систем, інтенсифікацією пуцоланової взаємодії у разі підвищених температур за рахунок самозапарювання. Дисперсне об'ємне армування базальтовою фіброю забезпечує тривимірне зміцнення і додаткове зростання міцності на 5–8 % порівняно з неармованим бетоном.

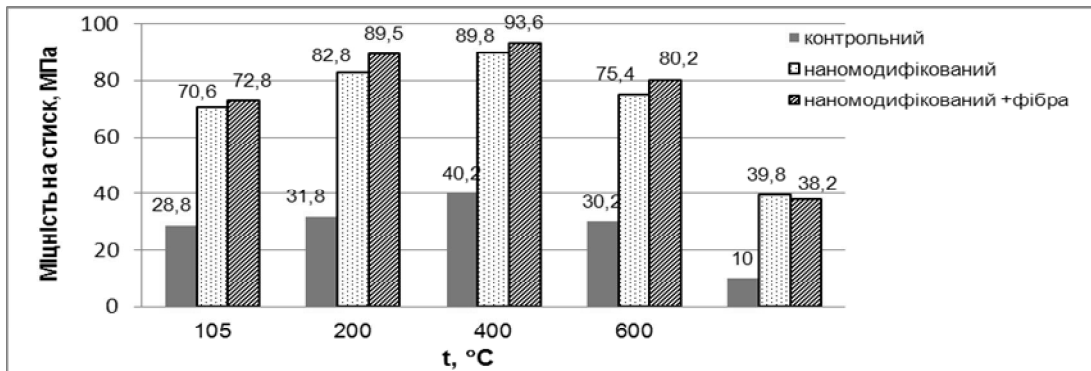


Рис. 1. Вплив температури на міцність на стиск бетонів, що тверднули 1 добу в нормальних умовах

Міцність на стиск бетонів, які через 7 діб тверднення в нормальних умовах піддавалися дії високих температур до 400 °C, зростає порівняно з міцністю бетонів до нагрівання (рис. 2). Наномодифіковані бетони характеризуються залишковою міцністю після нагрівання до 400 °C 107,4 МПа. Дисперсне армування наномодифікованого бетону забезпечує зростання міцності після нагрівання при 400 °C до 112,2 МПа. Після нагрівання до 600 °C міцність наномодифікованого та дисперсно-армованого наномодифікованого бетонів знижується на 19,4–20,8 % порівняно з бетоном після нагрівання до 400 °C і в 1,8–2,0 раза перевищує показники міцності бетону контрольного складу.

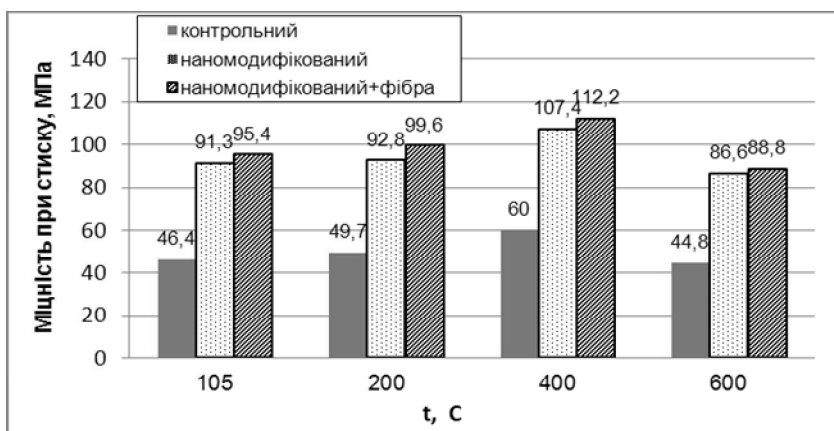


Рис. 2. Вплив температури на міцність на стиск бетонів, що тверднули 7 діб у нормальних умовах

Результати випробувань бетонів, що тверднули 1 добу в нормальних умовах, після сушіння вказують на зростання міцності на згин на 41,1 % для бетону контрольного складу та на 42,3–61,1 % для наномодифікованих бетонів (рис. 3, а). Під час нагрівання бетонів вище ніж 200 °C міцність на згин знижується, що свідчить про її більшу чутливість до мікротріщиноутворення, пов'язаного з випаровуванням води. Інтенсивніший спад міцності бетонів на згин відбувається після дії температур 400 °C, що зумовлюється початком розкладу портландиту. Наномодифікований бетон після витримування за 400 °C характеризується міцністю на згин 5,6 МПа, наномодифікований фібробетон – 6,2 МПа, тоді як бездобавочний бетон – 3,0 МПа.

Результати випробувань композитів, що тверднули 7 діб у нормальних умовах, після впливу високих температур, показали, що зміна міцності на згин має аналогічний характер із зміною

міцності бетонів, що тверднули 1 добу (рис. 3, б). Водночас втрати міцності є меншими, що пов'язано з розвитком гідратаційних процесів, зв'язуванням води замішування у гідратні новоутворення та зміцненням цементуючої матриці бетону. Міцність на згин після нагрівання до 400 °С для наномодифікованого бетону становить 8,1 МПа, наномодифікованого фібробетону – 10,2 МПа, тоді як для контрольного бетону – 3,8 МПа.

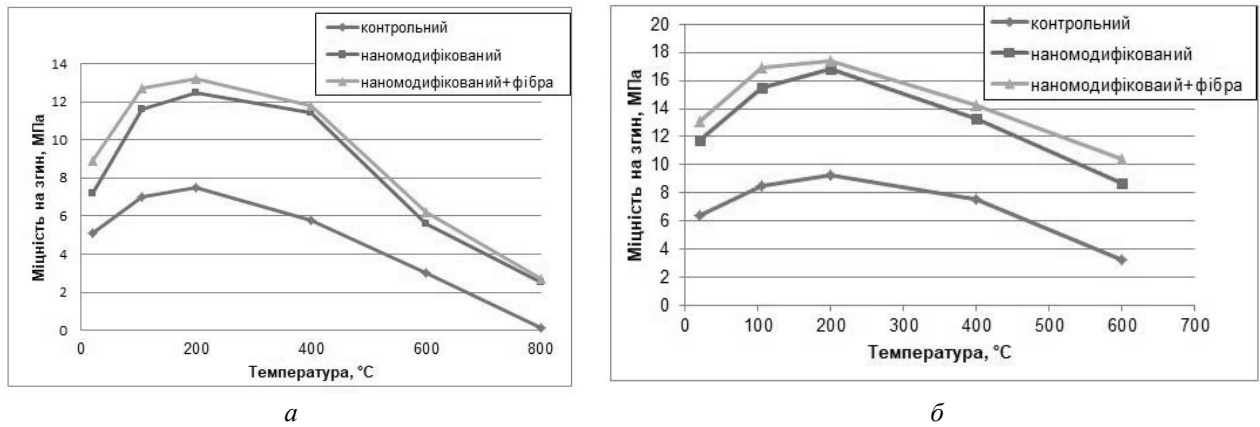


Рис. 3. Міцність на згин бетонів, що тверднули 1 (а) та 7 (б) діб у нормальних умовах, після дії підвищених температур

Втрати маси за підвищених температур пов'язані з випаровуванням механічно та адсорбційно зв'язаної води, а також води, що виділяється з продуктів гідратації портландцементу: етрингіту за 80–150 °С, CSH до 300 °С, гідроксиду кальцію 400–600 °С [2]. Через 1 добу тверднення бетон на основі наномодифікованої цементуючої системи характеризується втратами маси після 105 °С в 2 рази меншими порівняно з контрольним складом (рис. 4), що зумовлено зменшенням водопотреби під час використання суперпластифікатора РСЕ, швидким зв'язуванням води в гідратні новоутворення. Після нагрівання до 600 °С втрати маси наномодифікованих бетонів досягають 6,6–6,8 %, тоді як контрольного бетону – 8,4 %. Через 7 діб тверднення бетони на основі наномодифікованої портландцементної композиції, характеризуються втратами маси після 105 °С на 65 % меншими порівняно з бездобавочним каменем. При цьому після нагрівання до 600 °С втрати маси бетонів, що тверднули 7 діб практично не змінюються порівняно з бетонами, які тверднули 1 добу. Це спричинене зв'язуванням води у кристалогідрати, які розкладаються при дії температури.

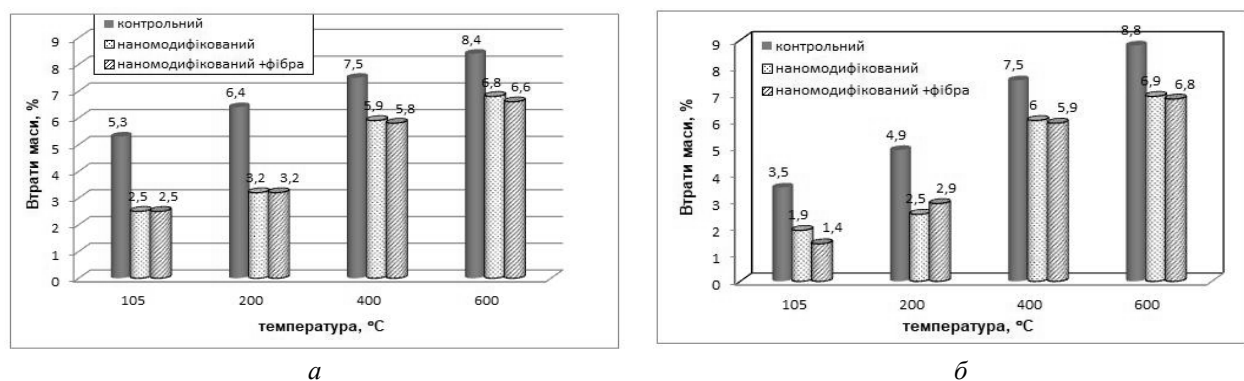


Рис. 4. Втрати маси бетонів через 1 (а) та 7 (б) діб тверднення і впливу підвищених температур

Водопоглинання контрольного бетону, що тверднув 1 добу і піддавався дії підвищених температур (600 °С), становить 9,9 %, що відповідає відкритій пористості 21,0 % (рис. 5). Тоді як водопоглинання наномодифікованих бетонів знижується на 21–27 %, а показники відкритої пористості становлять 15,8–16,3 %. Через 7 діб тверднення і нагрівання до 600 °С наномодифіковані

бетони характеризуються водопоглинанням на рівні 6,6–6,7 %, при цьому відкрита пористість знижується на 26,5–28,6 % порівняно з бездобавковим складом.

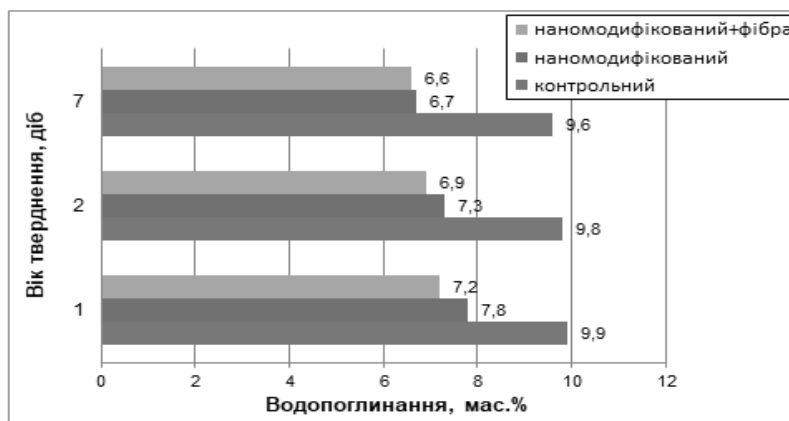


Рис. 5. Водопоглинання бетонів після витримування при 600 °С

При нагріванні бетонів проходять деформації зсідання, які викликані випаровуванням води, ущільненням гелеподібних продуктів гідратації портландцементу [2]. Температурні деформації дрібнозернистого бетону на основі ПЦ I-500Р-Н через 1 добу тверднення після сушіння (105 ± 5 °С) складають 0,95 мм/м, а після витримування при температурі 200 °С – 1,19 мм/м, які відповідно на 75,9 % і 38,4 % більші, ніж деформації бетону на основі наномодифікованих цементуючих систем (рис. 6, а). При 400 °С деформації усадки бетону контрольного складу збільшуються до 1,42 мм/м, а фіброармованого – до 0,89 мм/м. Після нагрівання до 600 °С відбуваються деформації розширення, які зумовлені фазовим переходом β -кварцу в α -кварц, за температури 573 °С, при цьому максимальні деформації розширення спостерігаються для бетону контрольного складу і становлять 1,89 мм/м.

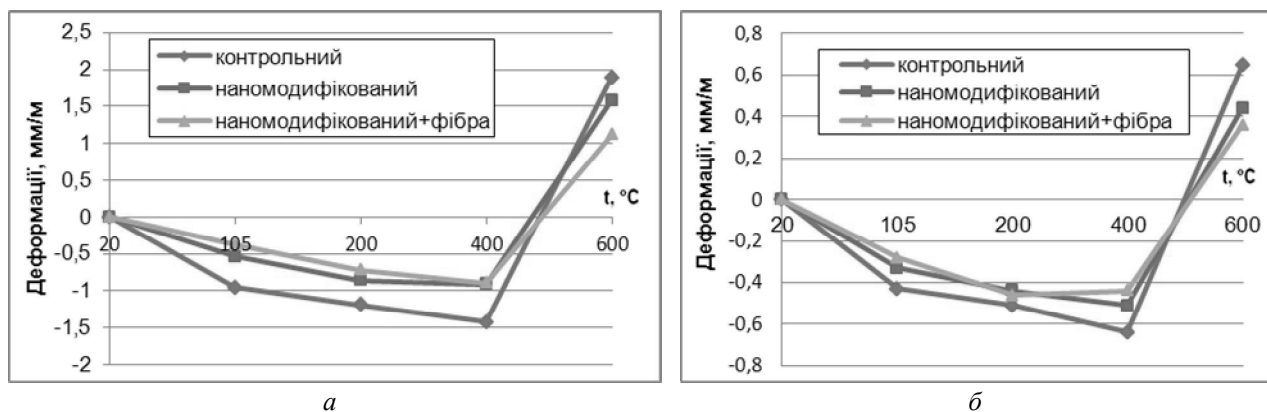


Рис. 6. Деформації бетонів, що піддавалися впливу підвищених температур через 1 добу (а) та 7 днів (б) тверднення в нормальних умовах

Зразки бетонів, які нагрівали після 7 днів тверднення в нормальних умовах, характеризуються меншими деформаціями усадки, що пов'язано з зниженням кількості вільної води за рахунок протікання процесу гідратації портландцементу (рис 6, б). Використання у складі бетону наномодифікаторів дає змогу підвищити його щільність, інтенсифікувати процеси гідратації портландцементу, внаслідок чого деформації наномодифікованого бетону є меншими. Максимальними деформаціями усадки після нагрівання до 400 °С характеризується бетон без добавок (0,64 мм/м). Для наномодифікованого бетону, деформації зсідання знижуються на 20 %, для дисперсного-армованого наномодифікованого – на 31,5 %, порівняно з бездобавочним.

Висновки. Дисперсно-армовані бетони на основі наномодифікованих цементуючих систем характеризуються високою ранньою і стандартною міцністю; за дії підвищених температур до

400 °C їхня міцність додатково зростає на 20–30 % за рахунок оптимізації упакування частинок з підвищенням щільності цементного каменю, прискорення процесу гідrataції та ініціювання ранньої пуцоланової реакції з утворенням додаткових гідратних фаз в присутності енергетично активних частинок нано- та мікродисперсних мінеральних компонентів, тривимірного об'ємного армування структури цементуючої матриці, що покращує показники пористості, знижує усадку та визначає стійкість розроблених композитів щодо термовогневого впливу.

1. *Mechanical properties of concrete at high temperature – review* / [M. Qianmin, G. Rongxin, Z. Zhiman et al.] // *Construction and Building Materials*. – № 93. – 2015. – P. 371–383. 2. *Study on the high-temperature behavior and rehydration characteristics of hardened cement paste* / [G. Wang, C. Zhang, B. Zhang et al.] // *Fire Material*. – No. 39. – 2015. – P. 741–750. 3. *Sikora P. The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites – A Review* / P. Sikora, M. A. Elrahman, D. Stephan // *Nanomaterials*. – No. 8. – 2018. – P. 465–498. 4. *The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates* / [Horszczaruk E., Sikora P., Cendrowski K., Mijowska E.] // *Construction and Building Materials*. – No. 137. – 2017. – P. 420–431. 5. *Seungmin L. Effects of nanosilica addition on increased thermal stability of cement-based composite* / L. Seungmin // *ACI Materials Journal*. – Vol. 112. – 2015. – Issue 2. – P. 305–316. 6. *Високоміцні швидкозастійні бетоны та фібробетоны: монографія* / [Дворкін Л. Є., Бабич Є. М., Житковський В. В. та ін.]. – Рівне: НУВГП, 2017. – 331 с. 7. *Високоміцні самоущільнювальні бетоны на основі дисперсно-армованих цементуючих систем* / М. А. Саницький, У. Д. Марущак, І. І. Кіракевич, М. С. Стечишин // *Будівельні матеріали і виробн.* – 2015. – No. 1. – С. 10–14. 8. *High-temperature resistance of concretes produced of two different cements* / [D. Koňáčová, M. Chácová, M. Doloželová et al.] // *Cement, vapno, beton*. – No. 5. – 2016. – P. 295–309. 9. *Maruchchak U. The properties of Rapid hardening fiber-reinforced concretes at elevated temperatures* / Maruchchak U., Rusyn B., Olevych Y. // 20. *Internationale Baustofftagung, Weimar. (Bundesrepublik Deutschland)*. – Band 2. – 2018. – P. 905–912. 10. *Marushchak U. Effects of elevated temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes* / Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y. // *MATEC Web of Conferences*. – Vol. 116. – 2017. – P. 010008.

References

1. Qianmin M., Rongxin G., Zhiman Z., Zhiwei L., Kecheng H. (2015), *Mechanical properties of concrete at high temperature – A review* *Construction and Building Materials*, No. 93, pp. 371–383. 2. Wang G., Zhang C., Zhang B., Shui Z. (2015), *Study on the high-temperature behavior and rehydration characteristics of hardened cement paste*, *Fire Material*, No. 39, pp. 741–750. 3. Sikora P., Elrahman M. A., Stephan D. (2018), *The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites—A Review*, *Nanomaterials*, No. 8, pp.465–498. 4. Horszczaruk E., Sikora P., Cendrowski K., Mijowska E. (2017), *The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates*, *Construction and Building Materials*, No. 137, pp. 420–431. 5. Seungmin L. (2015), *Effects of nanosilica addition on increased thermal stability of cement-based composite*, *ACI Materials Journal*, Vol. 112, Issue 2, pp. 305–316. 6. Dvorkin L. Y., Babych Y. M., Zhytkovsky V. V., Bordyuzhenko O. M., Filipchuk S. V., Kochkarov D. V., Kovalyk I. V., Kovalchuk T. V., Skrypnyk M. M. (2017) *Vysokomitsni shvydkotverdnuchi betony ta fibrobetony. [High-strength rapid hardening concretes and fiber reinforced concretes]*. Rivne, NUVGP, 331 p. (in Ukrainian). 7. Sanytsky M., Marushchak U., Kirakevych I., Stechyshyn M. (2015), *Vysokomitsni samoushchilniuvalni betony na osnovi dyspersno-armovanykh cementuuchyh system. [High strength Self-compacting concretes based on the fiber-reinforced cementitious systems]*, *Budivelni materialy ta vyroby*, No. 1, pp. 10–14. [in Ukraine]. 8. Koňáčová D., Chácová M., Doloželová M., Scheinherrova L., Vejmelkova E. (2016), *High-temperature resistance of concretes produced of two different cements*, *Cement, vapno, beton*, No. 5, pp. 295–309. 9. Maruchchak U., Rusyn B., Olevych Y. (2018), *The properties of Rapid hardening fiber-reinforced concretes at elevated temperatures*, 20. *Internationale Baustofftagung, Weimar*, Vol. 2, pp. 905–912. 10. Marushchak U., Sanytsky M., Olevych Y. (2017), *Effects of elevated temperatures on the properties of nanomodified rapid hardening concretes*, *MATEC Web of Conferences*, Vol. 116, p. 010008.