



**Р. Борис¹, д. т. н. В. Антонович¹, д. т. н. Э. Спудулис¹,
д. т. н. А. Волочко², д. т. н. Р. Стонис^{1, 3}** (✉)

- ¹ Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс, Литва
² Физико-технический институт национальной академии наук Белоруссии, Минск, Республика Беларусь
³ Рижский технический университет, Рига, Латвия

УДК 666.974.2:62-494

ВОЗДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА СВОЙСТВА СРЕДНЕЦЕМЕНТНОГО ЖАРСТОЙКОГО БЕТОНА*

Проведено исследование жаростойкого среднецементного бетона с кальцийалюминатным заполнителем. Установлено, что добавка углеродного волокна способствует увеличению прочности бетона при сжатии и термической стойкости. При нагреве образцов бетона со скоростью 40 °С/мин до 1000 °С взрывного разрушения не происходит только в образцах с полипропиленовым волокном.

Ключевые слова: жаростойкий бетон, углеродное волокно, предел прочности при сжатии, термическая стойкость, взрывное разрушение.

ВВЕДЕНИЕ

В жаростойких бетонах в основном применяются металлические и органические волокна, выполняющие определенные функции. Стальные волокна улучшают механические свойства бетона и увеличивают его термическую стойкость, сдерживая распространение трещин [1, 2]. Предельная температура применения стальных волокон около 1200 °С. Органические волокна (полипропиленовые, из полиарамида и др.) в плотных и дефлокулированных бетонах необходимы для облегчения удаления паров воды при сушке и первом обжиге [3, 4], так как такие бетоны склонны к взрывному разрушению при быстром нагреве [5, 6]. Волокна дают усадку и расплавляются уже при 150 °С, и пары воды удаляются из бетона по создавшимся в его структуре микроканалам.

Предпринимались попытки применения в жаростойком бетоне керамических волокон, применяемых в производстве огнеупорных теплоизоляционных изделий [1], алюмосиликатных волокон, изготовленных плазменным методом [7]. Однако какого-либо значительного эффекта не было достигнуто. Как правило, при высоких температурах такие волокна реагируют с другими компонентами бетона и становятся неотъемлемой частью материала.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).



Р. Стонис
E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt

Углеродное волокно довольно широко применяется для дисперсного армирования обычного, используемого в гражданском строительстве бетона для улучшения его физико-механических свойств и предотвращения образования деформационных трещин. Некоторый интерес вызывают результаты исследований, полученных при применении механически активированного углеродного волокна в автоклавном бетоне [8, с. 362–371]. В работе показано, что мелкие частицы углеродного волокна, образующиеся при механической обработке, обладают активированной поверхностью, которая служит в качестве кристаллизационных центров в процессе твердения вяжущего материала. Вследствие этого повышается кристалличность новообразований, улучшаются механические свойства автоклавного бетона.

В работе [9] рассмотрена микромеханика коротких стеклянных и угольных волокон в бетонной матрице. Исследовали динамику вытягивания и поля напряжений вокруг одного волокна, вытягиваемого из матрицы. Были установлены основные этапы процесса.

На воздухе углеродное волокно окисляется при повышенных температурах. Температура его длительной эксплуатации 300–400 °С, в условиях кратковременного нагрева в инертной или восстановительной среде волокно выдерживает температуру 1500–2000 °С [10]. Вызывает интерес применение таких волокон в жаростойком бетоне для его армирования в стадии сушки и первого обжига для предотвращения трещинообразования и уменьшения опасности взрывного разрушения.

В данной работе исследовали влияние углеродного волокна на свойства среднецементного

жаростойкого бетона, акцентируя внимание на механических свойствах бетона и процессе трещинообразования при термических ударах и быстром нагреве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении исследований использовали высокоглиноземистый цемент Gorkal-70 (содержание Al_2O_3 не менее 70 %) и заполнитель, изготовленный из клинкера марки Gorkal 50 (Al_2O_3 не менее 50 %) фирмы «GorkaCementSp. zo.o.»; микрокремнезем марки RW-Fuller фирмы «RWSilicium GmbH» (SiO_2 96,1 %), кальцинированный глинозем марки СТС-20 фирмы «Almatis» (Al_2O_3 99,7 %), дефлокулянты — поликарбоксилатный эфир марки Castament FS 20 фирмы BASF и триполифосфат натрия. Фазовый состав клинкера марки Gorkal 50, %: $CaAl_2O_4$ 64,2 ± 0,2, $Ca_2Al_4O_7$ 0,9 ± 0,2, $Ca_3Al_6O_{12}CaSO_4$ 3,0 ± 0,1, $Ca_3Al(Al,Si)_2O_7$ 26,8 ± 0,1, $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 0,5 ± 0,1, $CaTiO_3$ 4,5 ± 0,1.

В качестве добавки в составе бетона было использовано углеродное волокно (УВ), средняя длина которого 5 мм, средний диаметр 6,5 мкм. Содержание углерода в волокне 98 %. Морфология волокна показана на рис. 1.

Были исследованы три основных состава жаростойкого бетона (А0, А1 и А2), представленные в таблице. Дополнительно, только для исследования на взрывное разрушение, были изготовлены образцы бетона А3 с добавкой пропиленового волокна.

Сухое смешивание волокна с компонентами бетона (или цементной композиции) проводили в высокоскоростном смесителе «Eirich R02E» в течение 2 мин, с водой — в планетарном смесителе Хобарта в течение 3 мин. Температура при изготовлении образцов и температура компонентов при их смешивании 20±1 °С.

Обжиг при 800, 1100 и 1200 °С образцов бетона размерами 70×70×70 мм и 40×40×160 мм, а также показатели основных физико-механических свойств установлены в соответствии с требованиями LST EN ISO 1927-6:2013. Термическую стойкость бетона определяли по ГОСТ 20910 путем нагрева до 950 °С и охлаждения в воде. Циклы нагрев – охлаждение продолжали до потери 20 % массы образца размером 70×70×70 мм.

Стойкость бетона к взрывному разрушению оценивали при нагреве образцов-цилиндров диаметром и высотой 36 мм со скоростью 20, 30 и 40 °С/мин до 1000 °С. Исследования проводили после 3-сут твердения бетона. При нагреве определяли потерю массы образца вследствие удаления свободной влаги и гидратной воды.

Образцы бетона и их поверхность фотографировали фотоаппаратом Canon INC PC1057.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования прочности образцов бетона (рис. 2) показали, что предел прочности при сжатии

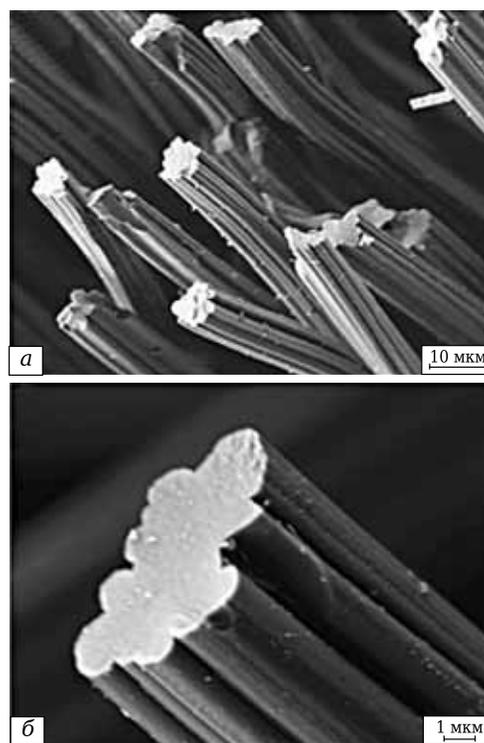


Рис. 1. Углеродное волокно: а — ×1500; б — × 8000

Состав бетонов

Компонент	Содержание, %, компонента в бетоне			
	A0	A1	A2	A3
Заполнитель (клинкер)			78	
Цемент			12	
Ультрадисперсные добавки			10	
УВ*	0	0,01	0,02	—
Полипропиленовое волокно*	—	—	—	0,02
Вода*			5	

* Сверх 100 % сухой смеси.

$\sigma_{сж}$ среднецементного бетона с кальцийалюминатным заполнителем после сушки при 110 °С увеличивается до 140–170 МПа по сравнению с прочностью после твердения, которая составляет 70–90 МПа. После обжига при 800–1200 °С $\sigma_{сж}$ не менее 95 МПа. При введении добавки УВ прочность образцов бетона А1 и А2 повышается по сравнению с этим показателем контрольного состава бетона А0. Повышение прочности бетонов А1 и А2 после введения УВ:

Температура термообработки, °С.....	После 3 сут твердения	110	800	1100	1200	
Повышение прочности в сравнении с $\sigma_{сж}$ бетона А0, %.....		≤30	≤20	≤30	≤20	≤20

Возможное объяснение причин повышения прочности бетона дает исследование микроструктуры цементного камня (после 3-сут твер-

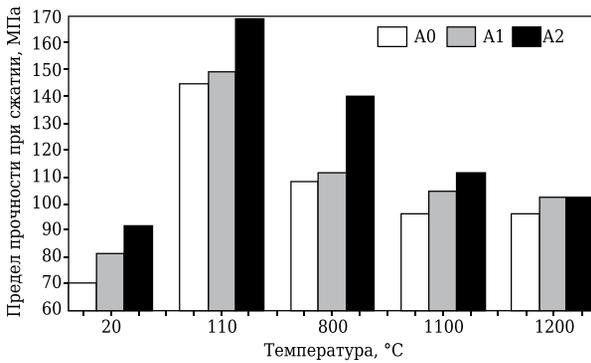


Рис. 2. Предел прочности при сжатии образцов A0, A1 и A2 жаростойкого бетона после термообработки при различных температурах

дения) с добавкой УВ (водоцементное отношение $V/C = 1$, содержание УВ 0,02 % (сверх 100 %)). Анализ полученных фотографий показывает, что в контактной зоне с УВ (рис. 3, а) образуются уплотненные гидратные микрозоны (рис. 3, б).

В работе использовали формулы [11]:

$$N/VC = 4\rho/\pi d^2 L, \quad (1)$$

$$S = (VC/N)^{1/3} = (\pi d^2 L / 4\rho)^{1/3}, \quad (2)$$

где N/VC — количество УВ на 1 см³ бетона; ρ — объемное количество волокна в бетоне, d и L — средние диаметр и длина волокна соответственно; S — расстояние между волокнами.

По расчетам, выполненным по формулам (1) и (2) [11], количество УВ в 1 см³ бетона N/VC достигает 370 и 720, расстояние S между волокнами составляет 3,0 и 2,4 мм для составов A1 и A2 соответственно. Это означает, что количество возможных уплотненных микрозон в цементном камне бетона значительно.

Положительный эффект добавки УВ отмечен при исследовании термической стойкости бетона. Термическая стойкость образцов бетона A1 и A2 с УВ составила 9–10 циклов нагрева – охлаждения, что на 20–30 % больше, чем бетона A0 без добавки УВ. Термическая стойкость, количество циклов 950 °C – вода: A0 7, A1 10, A2 9.

Интересен характер трещинообразования на поверхности образцов: без УВ — возникновение нескольких крупных трещин, с добавкой УВ — образование сетки мелких трещин (рис. 4). Возможно, что образующаяся фрагментарная структура в бетоне повышает его термическую стойкость.

Исследования стойкости бетона к взрывному разрушению показали, что при нагреве образцов-цилиндров со скоростью 20 и 30 °C/мин до 1000 °C разрушения образцов исследуемых составов не происходит. Однако при увеличении скорости подъема температуры до 40 °C/мин происходит разрушение образцов бетона как без добавки УВ, так и с добавкой волокна (рис. 5, а, б, в). Дополнительно исследованный бетон A3 с добавкой полипропиленового волокна не разрушился (рис. 5, г). Следует отметить, что образцы

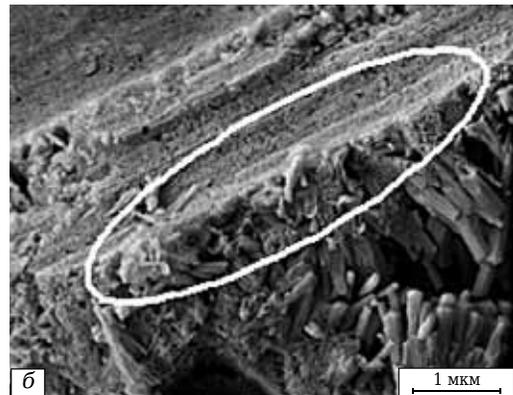
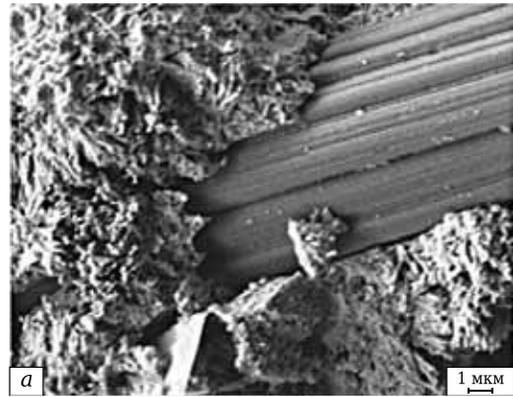


Рис. 3. Микроструктура цементного камня с УВ: а — общий вид; б — след УВ и уплотненная гидратная зона

с добавкой УВ разрушаются на большее количество фрагментов (см. рис. 5, б, в) по сравнению с составом бетона без УВ (см. рис. 5, а).

Кривые потери массы в образцах (рис. 6) показывают, что в бетоне A3 с полипропиленовым волокном влага при температуре выше 250 °C (температура образца на глубине 2 мм) удаляется интенсивнее, чем в бетонах A0, A1 и A2. В этом случае полипропиленовое волокно расплавляется и по образовавшимся микроканалам пары воды беспрепятственно удаляются из образца бетона.

В бетонах A0, A1, A2 кривые потери массы практически не различаются, а при температуре около 600 °C происходит обрыв кривых, означающий взрывное разрушение исследуемых образцов. Следовательно, УВ в условиях теста не выгорает, а его возможный армирующий эффект не проявился.

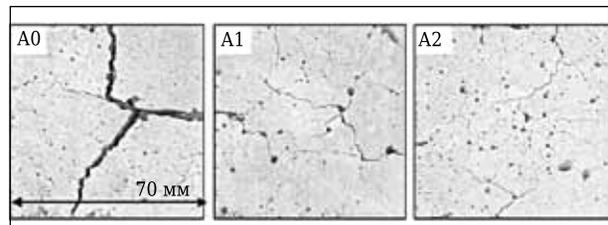


Рис. 4. Поверхность образцов A0 без добавки УВ, A1 и A2 с добавкой УВ бетона после 6 термических циклов

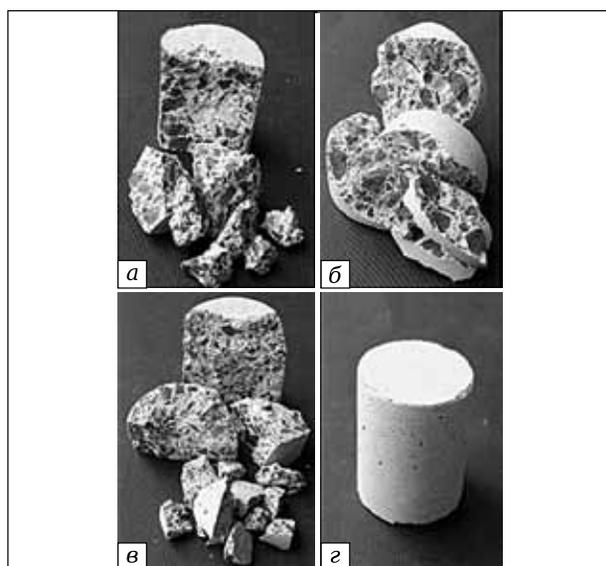


Рис. 5. Образцы бетона после теста на взрывное разрушение при их нагревании со скоростью 40 °С/мин: а — А0; б — А1; в — А2; з — А3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование воздействия углеродного микроволокна на свойства среднецементного жаростойкого бетона с кальцийалюминатным заполнителем. Установлено, что добавка углеродного волокна способствует увеличению предела прочности бетона при сжатии как после твердения, так и после сушки и обжига при 800, 1100 и 1200 °С. При термоударах в образцах бетона образуется фрагментарная структура, повышающая

Библиографический список

1. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / Й. Алленштейн [и др.], под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. Wojsa, J. Thermal shock resistance parameters for refractories / J. Wojsa, A. Wrona, K. Czechowska // Proceeding of the International Conference Refractories, Furnaces and Thermal insulations. Podbanske-High Tatras, Slovakia, 8–10 June 2004. — P. 27–32.
3. Peret, C. M. Polymeric fibers and the drying of refractory castables / C. M. Peret, R. Salomao, A. M. Zambon [et al.] // 58th Congresso Annual da ABM, 2003. — P. 1715–1724.
4. Innocentini, M. D. M. Permeability of fiber-containing refractory castables / M. D. M. Innocentini, R. Salomao, C. Ribeiro [et al.] // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2002. — Vol. 81, № 8. — P. 65–68.
5. Innocentini, M. D. M. Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables / M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, M. M. Akyoshi [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 7. — P. 1146–1148.
6. Innocentini, M. D. M. Vaporization processes and pressure buildup during dewatering of dense refractory castables / M. D. M. Innocentini, M. F. S. Miranda, F. A. Cardoso [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 9. — P. 1500–1503.

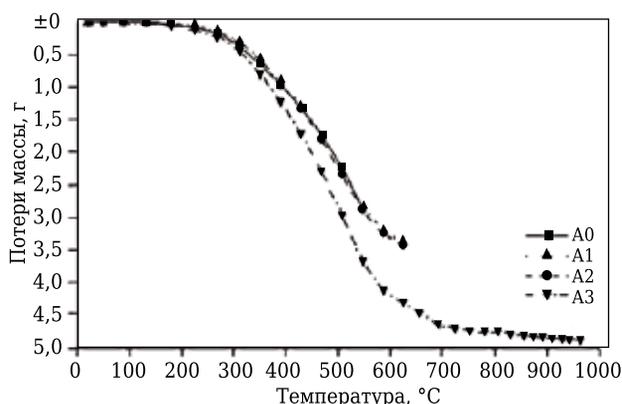


Рис. 6. Потеря массы в образцах А0, А1, А2 и А3 бетона при их нагревании со скоростью 40 °С/мин

термическую стойкость бетона. Однако добавка углеродного волокна не имеет большого влияния на стойкость бетона к взрывному разрушению.

* * *

Исследования финансировались Научным фондом Литвы по программе Литовско-Белорусского сотрудничества по проекту «Формирование структуры огнеупорного материала, предназначенного для эксплуатации в экстремальных условиях» (грант № ТАPLB-05/2013). При проведении работ оказано содействие Европейским социальным фондом по проекту № 2013/0025/1DP/1.1.1.2.0/13/ APIA/VIAA/019 «New «Smart» Nanocomposite Materials for Roads, Bridges, Buildings and Transport Vehicle».

7. Kalpokaitė-Dičkuvienė, R. Investigation of microfiber as component of cementitious complex binder / R. Kalpokaitė-Dičkuvienė, K. Brinkienė, J. Čėsniėnė // Materials science (Medžiagotyra). — 2009. — Vol. 15, № 4. — P. 329–334.
8. Laukaitis, A. K. J. Influence of mechanically treated carbon fibre additives on structure formation and properties of autoclaved aerated concrete / A. K. J. Laukaitis, M. Kligys, D. Mikulskis [et al.] // Construction and building materials. — Vol. 26, Iss. 1. — Oxford : Elsevier, 2012.
9. Krasnikovs, A. Numerical 3D investigation of non-metallic (Glass, Carbon) fiber pull-out micromechanics (in Concrete Matrix) / A. Krasnikovs, A. Khabaz, I. Telnova [et al.] // Transport and Engineering. Mechanics. — 2010. — Vol. 33. — P. 103–108.
10. Каданцева, А. И. Углеродные волокна / А. И. Каданцева, В. А. Тверской : учебное пособие. — М. : МИТХТ им. М. В. Ломоносова (Издательско-полиграфический центр), 2008. — 55 с.
11. Peret, C. M. Steel fibers and mechanical behavior of refractory castables on drying / C. M. Peret, V. C. Pandolfelli // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2006. — Vol. 85, № 1. — P. 9401–9407. ■

Получено 17.04.14

© П. Борис, В. Антонович, Э. Спудулис, А. Волочко, Р. Стонис, 2014 г.