

СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ СЕРНЫХ МАСТИК И БЕТОНОВ ДЕЙСТВИЮ ТЕМПЕРАТУР

Орловский Ю.И., Шналь Т.М., Пархоменко Р. В.

Приводятся результаты экспериментальных исследований прочности и температурных деформаций (величин коэффициентов температурного линейного расширения) при повышенных температурах в диапазоне $(20-110)^{\circ}\text{C}$ и отрицательных (до -26°C). Проведенные исследования позволяют оценить влияние температуры на свойства мастики и бетона в зависимости от объемных соотношений компонентов.

Введение

Серные мастики и бетоны, наряду со многими положительными свойствами, имеют ряд существенных недостатков и прежде всего сравнительно низкую термостойкость и повышенную горючесть.

Очевидно, что низкая термостойкость ограничивает области применения изделий и конструкций из серных бетонов. До настоящего времени отсутствуют научно обоснованные рекомендации по предельно допустимой положительной температуре, при которой изделие снижает свою несущую способность не более чем на 20 %.

Исследования влияния положительных температур на прочностные характеристики полимербетонов, проведенные в НИИЖБ, показали, что при температурах в интервале 20 – 100 °С их прочность снижается прямопропорционально повышению температуры и при 80 °С составляет 50 % от первоначальной при 20 °С (рис.1) .

Первоначально нами предполагалось, что влияние повышенных температур на прочностные характеристики серных бетонов окажется аналогичным. Однако выполненные эксперименты показали, что характер изменения их прочности под действием положительных температур значительно отличается от характера изменения прочностных характеристик полимербетонов при аналогичных условиях испытаний [1,2,3,].

По нашему мнению, с точки зрения термостойкости серных мастик и бетонов, наиболее существенными являются результаты испытаний, касающиеся прочности бетона, поскольку характер деградации других характеристик, например модуля упругости, носит аналогичный характер (рис.1).

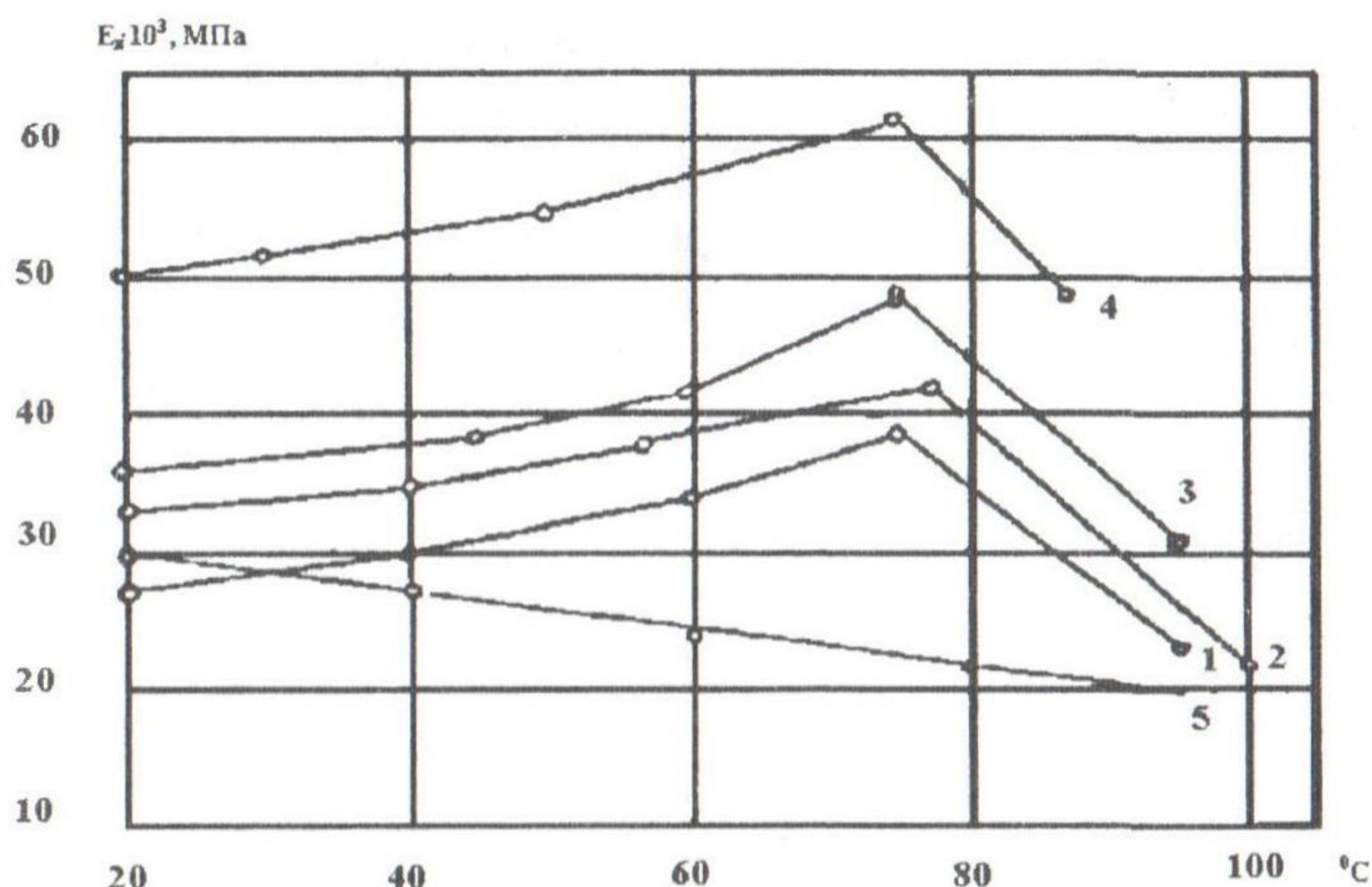


Рис.1. Зависимость модуля упругости серных мастик и бетонов в интервале (20 – 100) °С при кратковременном нагреве образцов 0,04 x 0,04 x 0,16 м:

- 1 – серная мастика С:Н=1:1, наполнитель кварцевая мука, удельная поверхность 300 м²/кг [1];
- 2 – то же, С:Н=1:2;
- 3 – то же, С:Н=1:3;
- 4 – серный бетон по данным В.М. Патуроева [3];
- 5 – полимербетон ФАМ по данным [4].

Сопротивляемость бетона воздействию температур характеризуется температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Серные бетоны и мастики являются весьма термочувствительными материалами, поэтому для расчета возникающих напряжений от воздействия температур в изделиях и конструкциях на их основе необходимо знать величину ТКЛР.

Цель и методика исследований

Целью исследований являлось изучение влияния повышенных температур (до 110 °С) на прочность серных мастик и бетонов и экспериментальное определение коэффициентов линейного расширения (сжатия) в диапазоне температур от - 26 °С до + 46 °С.

Объектами исследований являлись: техническая сера, составы серных мастик и бетонов с использованием известняковой и кварцевой муки в качестве наполнителей, кварцевого и известнякового песков (мелкий наполнитель), серного наполнителя, известнякового и гранитного щебня (крупный наполнитель).

Предметом исследований являлось установление закономерностей изменения прочности и температурных деформаций изучаемых объектов в зависимости от температуры.

Методика испытаний опытных образцов на предел прочности при изгибе предусматривала следующий порядок. Образцы размером 0,04 x 0,04 x 0,16 м помещались в термошкаф с автоматическим регулированием температуры, где находился контрольный образец с заделанной по центру термопарой. Образцы прогревались до тех пор, пока по контрольному не была зафиксирована равномерность прогрева по всему сечению до заданного уровня температуры. Затем образцы извлекались из термошкафа и испытывались на растяжение при изгибе, а половинки – на сжатие.

Исследование ТКЛР образцов – цилиндров диаметром 5 мм и длиной 50 мм из серы и серных мастик производилось на установке, позволяющей измерять температурные деформации в диапазоне 10 – 110 °С с помощью индукционного датчика перемещения [1] и с использованием кварцевого дилатометра ДКВ – 2 для контроля.

Измерение ТКЛР образцов серных бетонов производилось на специальной установке, смонтированной на базе сушильного термошкафа. Опытный образец размером 0,04 x 0,04 x 0,16 м устанавливали вертикально в шкаф на металлическую рамку, подвешенную к жесткой металлической консоли через отверстие в шкафу. При нагреве деформации образца передавались на кварцевый стержень, который одним концом упирался в шток индикатора часового типа, другим – в репер, приклеенный к торцу образца. Перед началом измерений, на дилатометре были определены линейные температурные деформации металлического стержня, из которого сделана рамка и построен тарировочный график, позволяющий учесть деформации металла рамки. Выдержка образцов в шкафу при заданной температуре до начала измерений составляла 3 – 4 ч.

Исследование деформаций при отрицательных температурах производилось в морозильной камере. Величина деформаций фиксировалась компаратором фирмы “Амслер” (Швейцария).

ТКЛР вычисляли по зависимости:

$$\alpha_t = \frac{\Delta l}{(t_k - t_{II})l}, \quad (1)$$

где Δl - приращение длины образца (или укорочение при отрицательных температурах) при нагревании (охлаждении) от начальной температуры t_n - до конечной t_k , °С;

l - начальная длина образца.

Изменение длины образца с учетом поправок на деформации рамки Δl_p и кварцевого стержня S вычисляли по формулам:

$$\Delta l = \Delta l_p - \Pi - S, \quad (2)$$

$$S = \alpha_{кв} (t_k - t_n) l_{кв}, \quad (3)$$

где Π - показания индикатора;

$\alpha_{кв}$ - температурный коэффициент линейного расширения кварца;

$l_{кв}$ - длина кварцевого стержня.

Технология изготовления образцов предусматривала вначале приготовление серного вяжущего, для чего в расплав серы вводили сухой минеральный наполнитель при заданном соотношении и тщательно перемешивая, добавляли высушенные до постоянной массы и нагретые до 150 °С, песок и щебень. Смесь при 150 ± 10 °С укладывалась в нагретые до этой же температуры металлические формы, уплотняли штыкованием и 1 – 2 мин вибрировали на виброплощадке. Форму укрывали войлоком и после остывания через 3 ч расформовывали. После стабилизации температурно – усадочных деформаций и окончания процессов перекристаллизации серы, фиксируемых компаратором между реперами по торцам образца, через 14 – 16 суток проводили исследования КЛТР по вышеописанной методике.

Результаты исследований и их анализ

Анализируя результаты испытаний (табл.1) и графики зависимости прочностных характеристик серных мастик и бетонов от температуры при кратковременном нагреве в интервале температур 20 – 110°С (рис.1), установлено аномальное свойство, связанное с повышением прочности при повышении температуры от 20 до 70 °С и снижении при дальнейшем ее повышении. На графиках наблюдается два четко

выраженных участка. Первый в интервале температур (20 - 70) °С соответствуют повышению прочности и второй – в интервале (70 - 110) °С – интенсивному ее снижению. При этом отмечено, что даже в интервале (90 - 100) °С, прочность бетона близка к начальной при 20 °С.

Таблица 1

Прочность образцов серной мастики и бетона размером 0,04 x 0,04 x 0,16 м при кратковременном нагреве в интервале (20 - 110)°С

Шифр серии	Прочность МПа в зависимости от температуры, °С							
	20	40	60	70	80	90	100	110
Растяжение при изгибе								
СМК	<u>62</u>	<u>9,0</u>	<u>9,5</u>	<u>10,4</u>	<u>9,3</u>	<u>7,5</u>	<u>6,1</u>	<u>4,0</u>
	100	145	153	168	150	121	98	65
СМИ	<u>7,3</u>	<u>10,4</u>	<u>11,3</u>	<u>12,1</u>	<u>11,2</u>	<u>10,0</u>	<u>7,3</u>	<u>5,2</u>
	100	143	185	166	153	137	100	71
СБК	<u>5,4</u>	<u>8,0</u>	<u>9,2</u>	<u>8,1</u>	<u>6,8</u>	<u>6,6</u>	<u>6,0</u>	<u>4,7</u>
	100	148	170	150	126	122	111	87
СБИ	<u>6,3</u>	<u>7,5</u>	<u>10,3</u>	<u>10,0</u>	<u>8,6</u>	<u>7,0</u>	<u>5,3</u>	<u>5,0</u>
	100	119	163	159	137	111	84	7,9
Сжатие								
СМК	<u>57,3</u>	<u>59,3</u>	<u>62,5</u>	<u>65,4</u>	<u>60,0</u>	<u>49,2</u>	<u>40,3</u>	<u>30,2</u>
	100	104	109	114	105	86	70	53
СМИ	<u>62,8</u>	<u>64,5</u>	<u>66,3</u>	<u>69,5</u>	<u>64,6</u>	<u>59,0</u>	<u>51,8</u>	<u>38,0</u>
	100	103	106	111	103	94	83	61
СБК	<u>48,3</u>	<u>51,8</u>	<u>60,2</u>	<u>63,4</u>	<u>55,4</u>	<u>52,3</u>	<u>40,0</u>	<u>27,4</u>
	100	107	125	131	115	108	83	57
СБИ	<u>53,4</u>	<u>55,2</u>	<u>63,8</u>	<u>65,8</u>	<u>60,2</u>	<u>56,0</u>	<u>45,5</u>	<u>30,8</u>
	100	103	119	123	113	105	85	58

Примечание. Над чертой приведена прочность в МПа; под чертой – в %. Шифр СМИ и СБИ – серная мастика и серный бетон на известняковых материалах; СМК и СБК – то же, на силикатных и гранитном щебне.

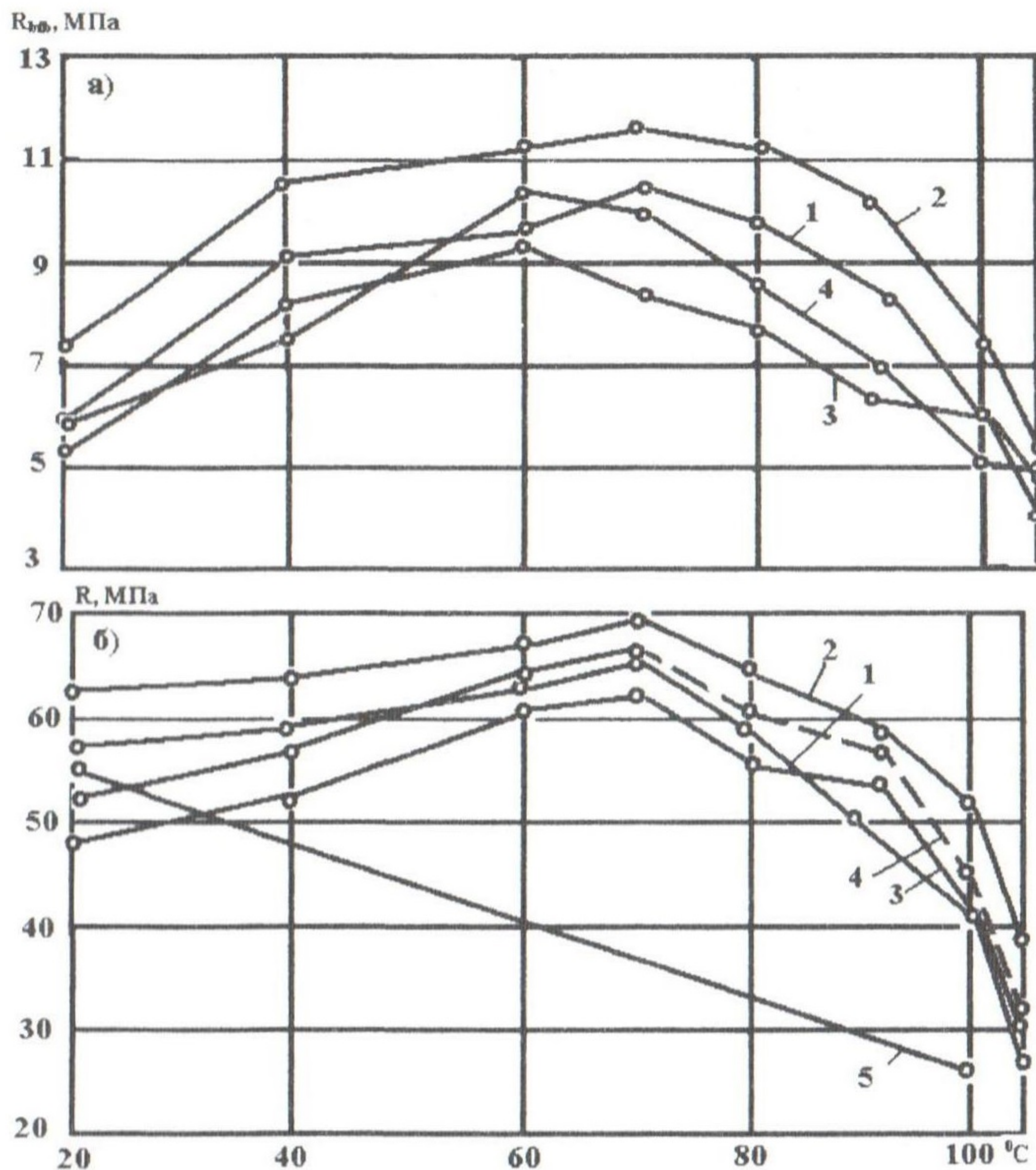


Рис.2. Зависимость прочности серных мастик и бетонов от температуры в интервале $(20 - 110)^{\circ}\text{C}$ при кратковременном нагреве образцов $0,04 \times 0,04 \times 0,16$ м:

- 1 – серия СМК;
- 2 – серия СМИ;
- 3 – серия СБК;
- 4 – серия СБИ;
- 5 – полимербетон ФАМ по данным [4];
- а – предел прочности на растяжение при изгибе;
- б – то же, при сжатии.

Такое anomalous поведение серного бетона можно объяснить структурными изменениями в кристаллической решетке серы, которые происходят под действием повышенных температур. Известно, что сера представляет в расплаве смесь различных аллотропов. При остывании до 20°C в сере присутствует, кроме основного аллотропа – ромбической серы $S_{\alpha}(S_8)$, циклогектосера S_6 и циклогентасера S_7 . Сера

S_7 при 39 °С, а S_6 при 50 °С перестраиваются в ромбическую серу с более плотной структурой, обладающей повышенной прочностью.

№ серии	Состав по массе	Содержание компонентов, % по объему			
		Серя С	Наполнитель Н	Песок П	Щебень Щ
1	1:2 ₈	39,17	60,83	-	-
2	1:2 ₅	39,17	60,83	-	-
3	1:2 ₂	39,17	60,83	-	-
4	1:2,5 ₅	34,00	66,00	-	-
5	1:3 ₅	30,03	69,97	-	-
6	1:2 ₅ :2	24,36	37,82	37,82	-
7	1:2 ₅ :2	24,36	37,82	37,82	-
8	1:2 ₅ :2	24,36	37,82	37,82	-
9	1:2 ₅ :1	30,03	46,65	23,32	-
10	1:2 ₅ :3	20,48	31,81	47,71	-
11	1:2 ₅ :2:1,76	18,47	28,69	28,69	24,15
12	1:2 ₅ :2:2,3	17,20	26,71	26,71	29,38
13	С – 1	100	-	-	-
14	С – 2	100	-	-	-
15	С – 4	100	-	-	-

Кроме того, при повышении температуры до (60 - 70) °С в ромбической сере происходит восстановление дефектных кристаллов и интенсивно протекают незавершенные релаксационные процессы, снижающие внутренние напряжения. Эти структурные изменения обуславливают повышение прочностных характеристик серной составляющей. При температуре выше 70 °С начинается постепенная перекристаллизация ромбической серы S_α в призматическую (моноклинную) S_β , которая обладает меньшей плотностью и прочностью по сравнению с ромбической, что приводит к снижению прочностных характеристик всей системы.

Результаты исследований ТКЛР приведены в табл.2 и на рис. 3 – 6. Установлено, что наибольшие величины ТКЛР характерны для технической серы (серии 13 - 15), зависят от возраста образцов и находились в пределах $(2,44 - 6,50) \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. По мере наполнения расплава серы тонкодисперсными структурообразующими компонентами и введения мелкого и крупного заполнителей, величина ТКЛР бетона снижается (рис. 3) до значений сопоставимых с цементными бетонами. Для сравнения на графике (пунктирные линии) нанесены результаты определения ТКЛР серы в возрасте образцов 2 года (серия 13), 3 года (серия 15) и в раннем возрасте (серия 14). Эти

результаты показывают, что величина ТКЛР серы зависит от возраста образцов и со временем снижается. Снижение ТКЛР образцов всех серий, как и следовало ожидать, установлено и при переходе положительных температур через нуль.

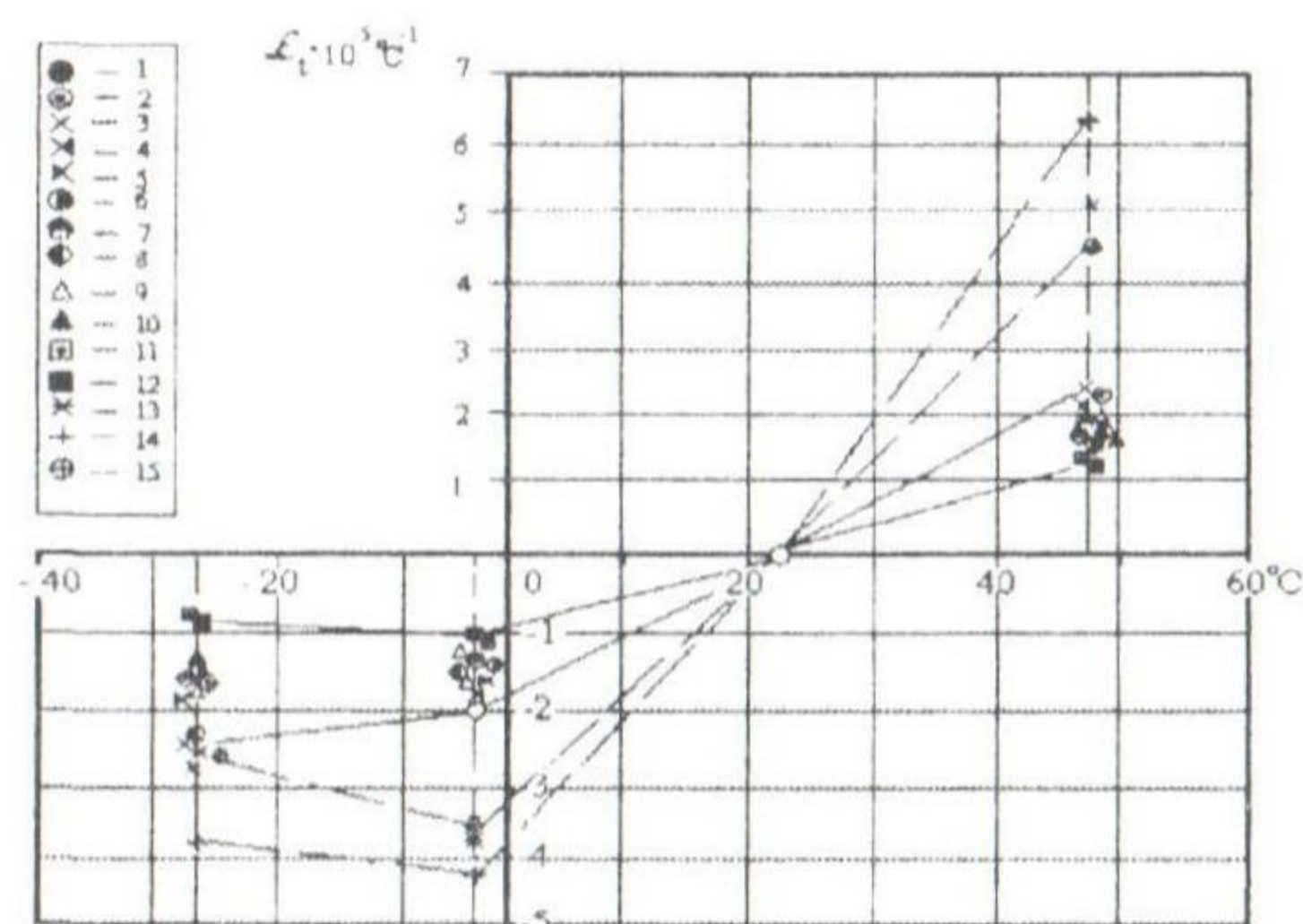


Рис. 3. Зависимость температурных коэффициентов линейных деформаций серы, серных мастик и бетонов от температуры в интервале (- 26 °С) – (+ 46 °С).

Таблица 2

Составы опытных образцов и результаты исследования ТКЛР

№ серии	$S_{н},$ m^2/kg	$M_{кр},$ модуль крупности песка	ТКЛР $\alpha_t \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале, $^\circ\text{C}$		
			(+23) - (+46)	(+23) - (-1)	(+23) - (-26)
1	665	-	2,14	2,03	1,82
2	475	-	2,14	1,98	2,14
3	310	-	2,19	1,93	2,30
4	475	-	2,04	1,77	2,26
5	475	-	1,88	1,67	1,84
6	475	2,34	1,57	1,56	1,40
7	475	1,4	1,60	1,54	1,42
8	475	2,3	1,60	1,51	1,43
9	475	1,4	1,81	1,72	1,62
10	475	1,4	1,53	1,35	1,31
11	475	1,4	1,22	1,02	0,77
12	475	1,4	1,16	0,94	0,79
13	-	-	5,09	3,65	2,83
14	-	-	6,50	4,17	3,83
15	-	-	4,38	3,52	2,44

На рис. 4. показана зависимость ТКЛР от содержания серы по объему в интервале температур (23 - 46) °С. Установлено, что ТКЛР изменяется пропорционально содержанию серы в смесях. Это позволяет прогнозировать величины ТКЛР, используя следующие зависимости:

- для серных мастик

$$\alpha_{t,m} = \alpha_{t,c} \cdot V_c; \quad (4)$$

- для серных песчаных бетонов (кварцевый песок)

$$\alpha_{t,пб} = \alpha_{t,c} \cdot V_c + \alpha_{t,п} \cdot V_п; \quad (5)$$

- для серных бетонов (гранитный щебень)

$$\alpha_{t,сб} = \alpha_{t,c} \cdot V_c + \alpha_{t,п} \cdot V_п + \alpha_{t,щ} \cdot V_{щ}; \quad (6)$$

где $\alpha_{t,c}$, $\alpha_{t,п}$, $\alpha_{t,щ}$ – температурные коэффициенты линейного расширения соответственно серы, песка и щебня;

V_c , $V_п$, $V_{щ}$ – объемные соотношения составляющих смесей в долях единицы.

Для расчетов были приняты данные из технической литературы:

средние значения ТКЛР кварца $\alpha_{t,к} = 1,12 \cdot 10^{-5}$, минимальные кварцевого песка $\alpha_{t,п} = 1 \cdot 10^{-5}$ и гранитного щебня $\alpha_{t,щ} = 0,83 \cdot 10^{-5}$; ТКЛР серы $\alpha_{t,c}$ принимался по экспериментальным данным. В результате расчетов по формулам (4 - 6) получена хорошая сходимость опытных и расчетных величин ТКЛР.

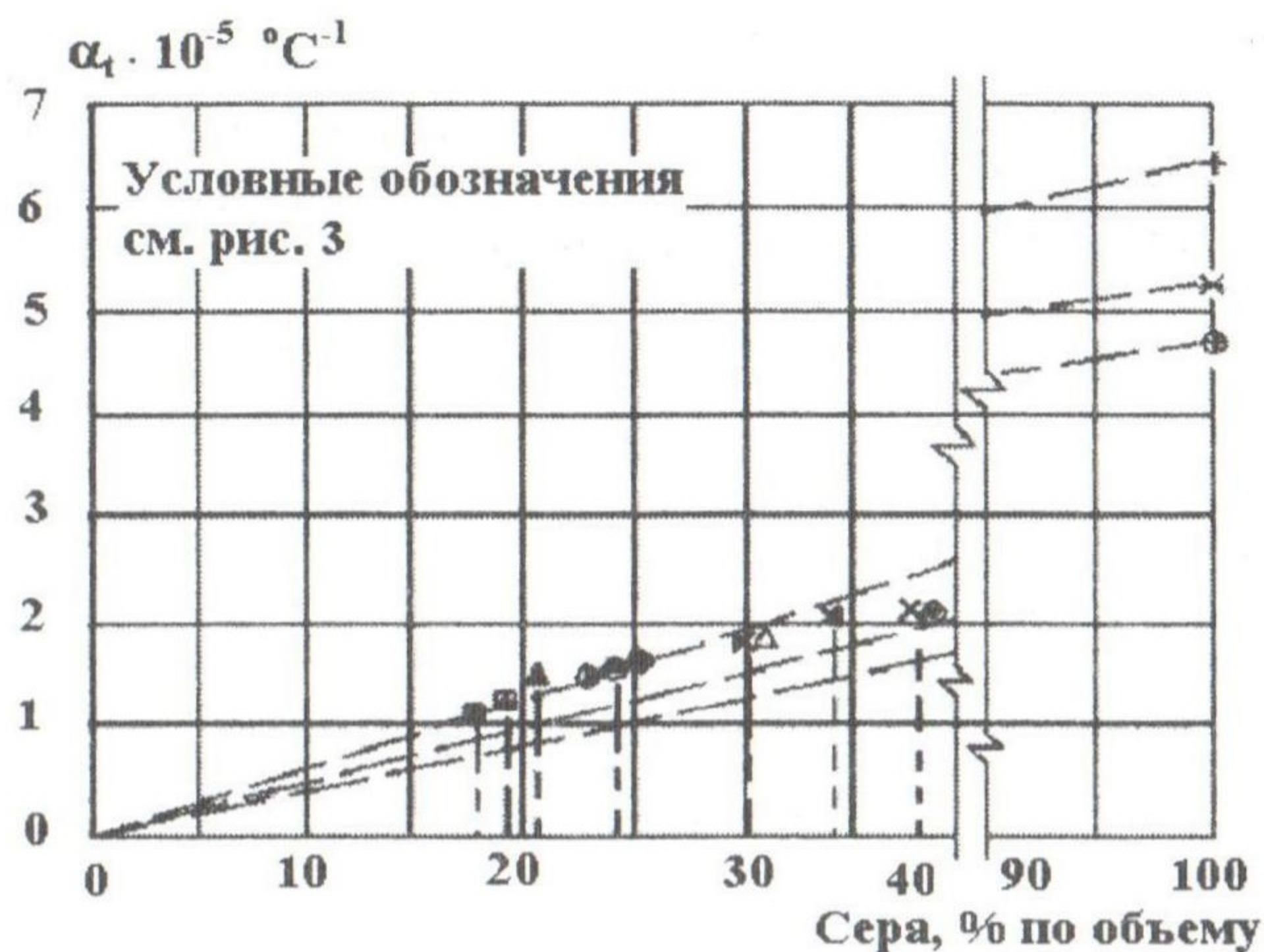


Рис. 4. Зависимость температурных коэффициентов линейного расширения от содержания серы в смесях

На рис. 5 представлена зависимость ТКЛР серных мастик от удельной поверхности наполнителя. Разброс опытных значений коэффициентов относительно среднего значения достигает 20 %. Из полученных данных видно, что удельная поверхность наполнителя не влияет на величину ТКЛР.

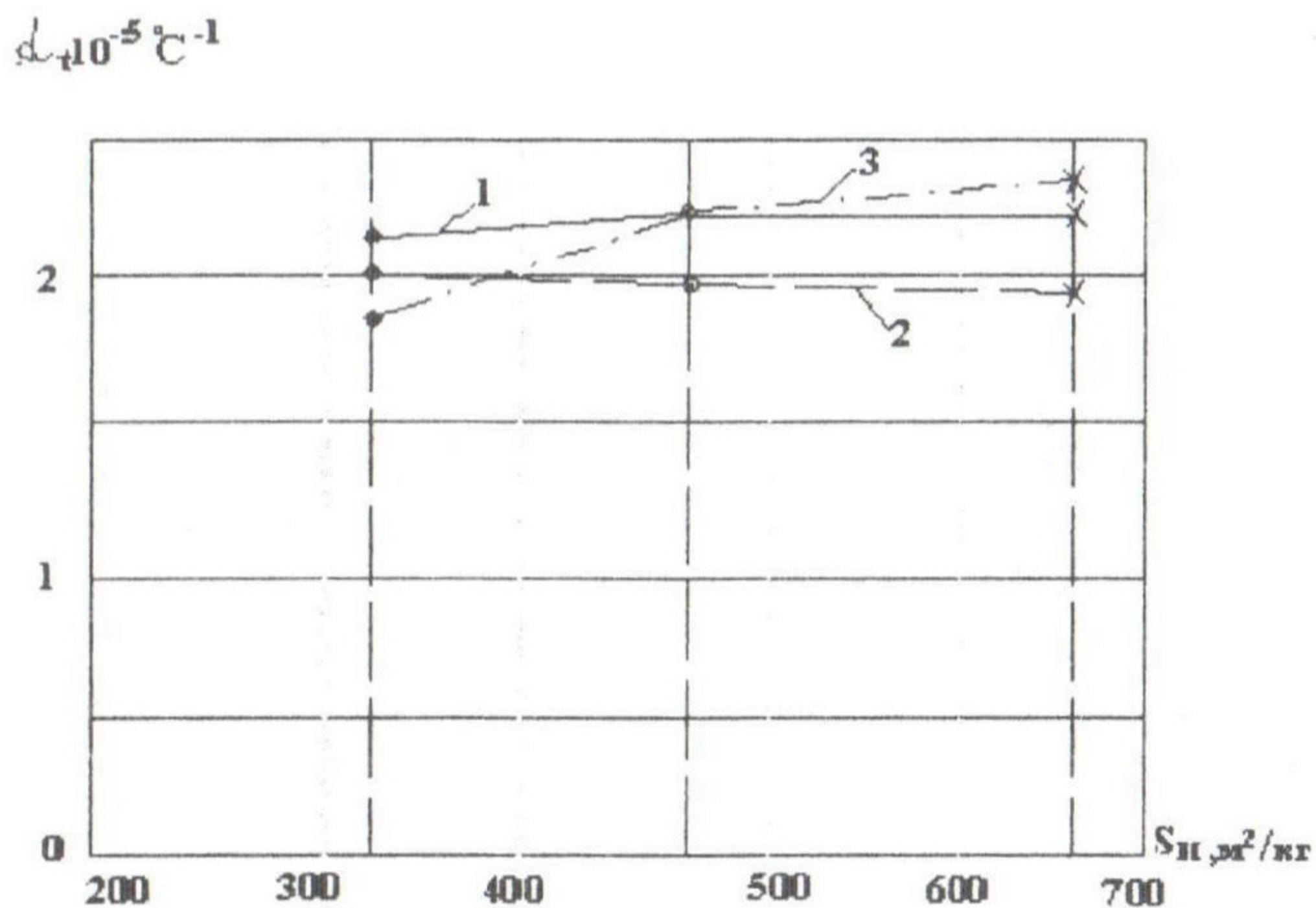


Рис. 5. Зависимость температурного коэффициента расширения серных мастик от удельной поверхности наполнителя

Анализ величин ТКЛР и составов серных мастик и бетонов показал, что существует закономерность изменения ТКЛР от соотношения компонентов. В диапазоне температур (23 - 46) °С для серных мастик (рис. 6а) зависимость имеет вид:

$$\alpha_{t,m} = 2,45 - 0,143 (C + H), \quad (7)$$

- для серных песчаных бетонов (рис. 6б):

$$\alpha_{t,пб} = - 0,153 (C + H + П)^2 + 1,167 (C + H + П) - 0,41, \quad (8)$$

где С, Н, П – соответственно количество серы, наполнителя и песка, мас. ч.

Используя зависимость (8) для расчета ТКЛР серного бетона запишем:

$$\alpha_{t,сб} = \alpha_{t,пб} \cdot (V_{см} + V_{пб}) / V_{сб}; \quad (9)$$

где $(V_{см} + V_{пб}) / V_{сб}$ – соотношение объема занимаемого серной мастикой и мелким заполнителем (песком) ко всему объему бетона в образце. Для образцов серий 11 и 12 это соотношение составляет 75,85 и 70,62 %. При этих значениях $\alpha_{t,сб}$ равно соответственно $1,21 \cdot 10^{-5}$ и $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что хорошо согласуется с опытными значениями, равными $1,23 \cdot 10^{-5}$ и $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

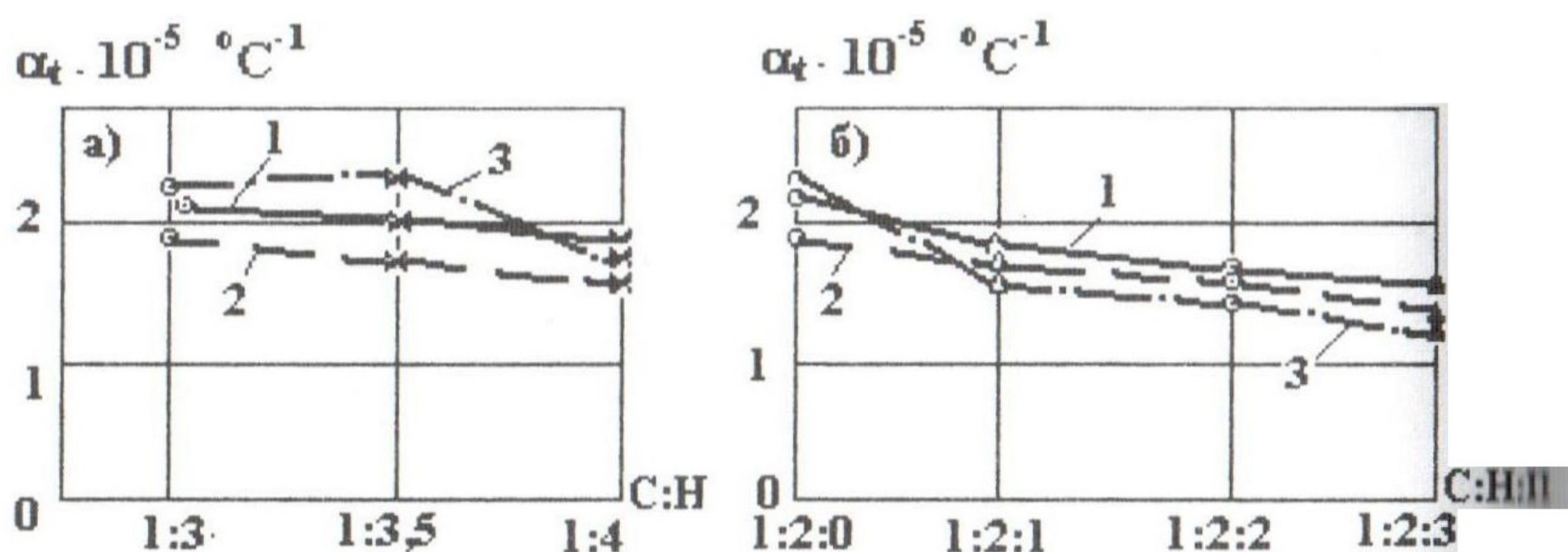


Рис. 6. Зависимость температурных коэффициентов линейного расширения серных мастик (а) и серных песчаных бетонов от соотношения компонентов

Выводы:

1. При повышении температуры от 20 до 60 – 70 °С в структуре серы, состоящей в расплавленном состоянии из различных аллотропов, происходят релаксационные процессы, приводящие к восстановлению дефектных кристаллов, что способствует увеличению плотности структуры и соответственно прочностных характеристик серного связывающего.

2. Дальнейшее повышение температуры приводит к перекристаллизации ромбической модификации серы в призматическую (моноклинную), которая характеризуется меньшей плотностью и прочностью. Это приводит к резкому снижению прочности связующего и всех серосодержащих композитов на его основе.

3. Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению величин ТКЛР серы, серной мастики и бетона и, наоборот, снижение – ведет к снижению ТКЛР.

4. Величина ТКЛР серной мастики и бетона зависит от степени их наполнения минеральными материалами, объемного содержания серы и соотношения компонентов в смеси.

5. Проведенные исследования позволяют оценить влияние положительных температур на величину ТКЛР серных мастик и бетонов различных составов. Это важно при оценке уровней, возникающих напряжений в изделиях и конструкциях в результате самопроизвольных деформаций при температурных воздействиях среды.

Источники

1. Ивашкевич Б. П. Разработка оптимальных составов серных мастик и исследование воздействий повышенных температур на их свойства: Дис... канд. техн. наук: 05. 23. 05. – Харьков, ХИСИ, 1991. – 174 с.

2. Орловский Ю. И. Бетоны, модифицированные серой: Дис... д - ра техн. наук: 05. 23. 05. – Харьков, ХИСИ, 1992. – 529 с.

3. Патуроев М. В. Разработка оптимальных составов серных бетонов и влияние тепловых и огневых воздействий на их свойства: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05. 23. 05. – Ленинград, ЛИИЖТ, 1989. – 22 с.

4. Патуроев В. В. Полимербетоны. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.