

УДК 536.4:666.946

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ АРМИРОВАННЫХ ПЛИТ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ НЕСТАЦИОНАРНОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА

Кудряшов В.А., Ботян С.С., Данилова-Третьяк С.М., Николаева К.В.

Выполнены термогравиметрический и дифференциальный термический анализ цементных армированных плит на установке синхронного термического анализа STA 449 F Jupiter в диапазоне от +25 до +1000 °С с последующим определением областей фазовых переходов и изменения массы. Определен температурный коэффициент линейного расширения в результате выполнения дилатометрических измерений на установке DIL 402 Expedis Select в диапазоне температур от +25 до +900 °С. Получены зависимости изменения теплофизических характеристик цементных армированных плит в диапазоне температур от +25 до +1000 °С на приборе LFA 457 MicroFlash.

Ключевые слова: огнестойкость; теплофизические характеристики; коэффициент теплопроводности; коэффициент температуропроводности; удельная теплоемкость; цементная армированная плита; температурный коэффициент линейного расширения.

(Поступила в редакцию 13 июля 2018 г.)

Введение. Цементные армированные плиты используются для обшивки несущих и ненесущих стен (перегородок) на металлическом и деревянном каркасе, перекрытий, подвесных потолков, для конструктивной огнезащитной облицовки несущих стальных конструкций. В зависимости от вида конструкций и мест их применения (здания различной степени огнестойкости) к ним предъявляются требования по пределам огнестойкости в интервале от 15 до 120 минут в условиях стандартного огневого воздействия.

Теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность являются важнейшими теплофизическими характеристиками тел, которые входят в качестве коэффициентов во все уравнения аналитической теории теплопроводности и определяют динамику прогрева конструкций при пожаре и, как следствие, величину их предела огнестойкости. Т. к. предел огнестойкости конструкций определяется их прогревом до критических температур, является актуальной оценка теплофизических характеристик цементных армированных плит для решения задач нестационарного высокотемпературного нагрева.

Основная часть. Оценка теплофизических характеристик материалов в большинстве случаев производится путем решения обратной задачи теплопроводности на основе экспериментальных данных. При этом коэффициент теплопроводности, как правило, получают на основе испытаний, выполненных в стационарных условиях. Коэффициент теплоемкости в свою очередь, определяют в нестационарных условиях нагрева при невысоком диапазоне температур.

Большинство существующих методик, рассмотренных в статье [1], предполагает определение теплофизических характеристик в условиях нормальных температур, как правило, не выше 100–200 °С. Характеристики, полученные на основе таких методов, не могут в полной мере быть использованы для задач огнестойкости, характеризующихся резким изменением нагрева от 20 до 1200 °С. В данном диапазоне температур в большинстве строительных материалов происходят процессы фазового перехода, которые в прямом или косвенном виде должны быть учтены в теплофизических характеристиках.

В настоящей статье представлены результаты экспериментальных исследований на основе метода лазерной вспышки. Указанный метод относится к нестационарным, не требующим длительного времени для установления теплового равновесия. Сущность метода состоит в том, что короткий импульс лучистой энергии поглощается в тонком слое фронтальной поверхности плоского образца – «таблетки». Вызванное этим возмущение температуры регистрируется на тыльной поверхности образца инфракрасной камерой. В отличие от большинства других методов метод лазерной вспышки позволяет одновременно определить удельную теплоемкость исследуемого материала относительно эталонного образца и коэффициенты температуропроводности и теплопроводности в диапазоне температур от 25 до 1000 °С исходя из мощности воздействующего на образец импульса. Метод реализован в установке LFA 457 MicroFlash.

Однако оценка коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости методом лазерной вспышки невозможна без сведений об изменении плотности материала в ходе

нагрева, в том числе с учетом фазовых переходов. Оценку изменения плотности в рамках настоящих исследований определяли на основании дилатометрических измерений (изменения температурного коэффициента линейного расширения), термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (изменения массы образца и фазовых переходов в ходе нагрева).

Исследования проводились на базе лаборатории теплофизических измерений Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. Для оценки теплофизических характеристик использовалось следующее оборудование:

- установка синхронного термического анализа STA 449 F Jupiter (NETZSCH, Германия) – для термогравиметрического и дифференциального термического анализа;
- установка DIL 402 Expedis Select (NETZSCH, Германия) – для определения изменения размеров образцов и температурного коэффициента линейного расширения (дилатометрические измерения);
- приборе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия) – для измерения удельной теплоемкости и коэффициента тепло- и температуропроводности в диапазоне температур от +25 до +1000 °С.

Методика и результаты лабораторных исследований. В основу работы установки анализа STA 449 F Jupiter (NETZSCH, Германия) положен метод синхронного термического анализа, позволяющий регистрировать изменение массы образца, тепловые эффекты и фазовые превращения в образце в процессе его нагрева при определенных скоростях нагрева, атмосфере, интенсивности газового потока. Сущность метода состоит в измерении изменения теплового потока, поглощаемого образцом при фазовых и структурных переходах. Для регистрации изменения массы образца в процессе его нагрева используются высокочувствительные термовесы, обеспечивающие измерение массы с погрешностью 0,025 мкг. Метод синхронного термического анализа соответствует стандартам ISO 11358, ISO/DIS 9924, ASTM E1131, ASTM D3850, DIN 51006.

Основные технические характеристики установки представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Технические характеристики установки синхронного термического анализа STA 449

Технические характеристики	Диапазон
Температурный диапазон измерения, °С	-150...+1550
Предел допускаемой погрешности, %	2
Скорость нагрева и охлаждения, °С/мин	0,001...50
Диапазон взвешиваний: начальный вес (образец+тигель+крышка)	до 35 г
Образцы: порошок, измельченная крошка, таблетка	d = 5,2 мм, h – любая
Атмосфера	инертная, окислительная, вакуум

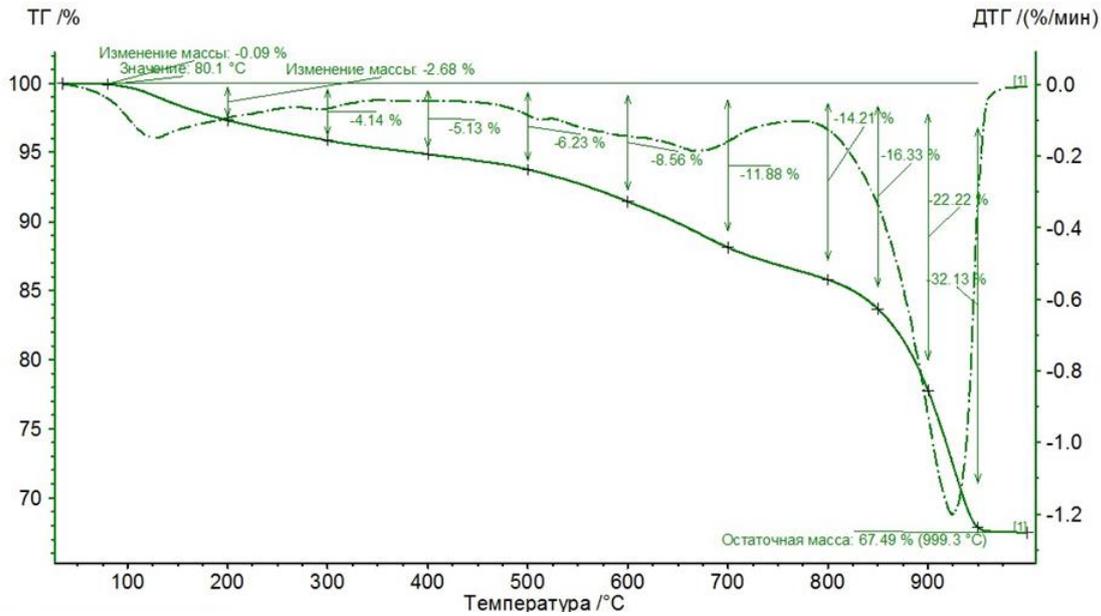
Для термического анализа цементных армированных плит были подготовлены образцы в форме таблеток, с параметрами, приведенными в таблице 2. Образцы необходимых размеров вырезались как из средней части, так и из поверхностных частей цементных армированных плит, включающих элементы стеклосетки, после чего проходили финишную обработку (полировку с нанесением слоя графита) для обеспечения плоскопараллельности оснований. Перед измерениями образцы проходили визуальный отбор. В случае обнаружения на поверхности каверн, размеры которых сопоставимы с толщиной образца, образцы отбраковывались.

Таблица 2. – Параметры образцов цементных армированных плит в виде таблеток

Наименование образца	Диаметр образца, мм	Высота образца, мм	Плотность образца, г/см ³
ЦП 1	12,50	1,91	1,12
ЦП 2	12,47	2,03	1,06
ЦП 3	12,56	1,51	1,29
ЦП 4	12,49	2,15	1,19
ЦП 5*	12,25	3,90	0,84
ЦП 6	12,57	1,78	1,28
ЦП 7	12,21	2,06	1,11

Примечание. *Образец ЦП 5 вырезан из средней части плиты, в остальных образцах присутствовала ограничительная сетка, существенно увеличивающая их плотность.

Исследования проводились в воздушной атмосфере в температурном диапазоне от 25 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. На рисунке 1 представлены результаты термогравиметрического анализа образца плиты.



ТГ – сплошная кривая термогравиметрического анализа (изменение массы в процентах относительно начальной массы); *ДТГ* – штрихпунктирная кривая дифференциально-термогравиметрического анализа (скорость изменения массы в процентах (%) в минуту относительно начальной массы)

Рисунок 1. – Термогравиметрический анализ цементной армированной плиты

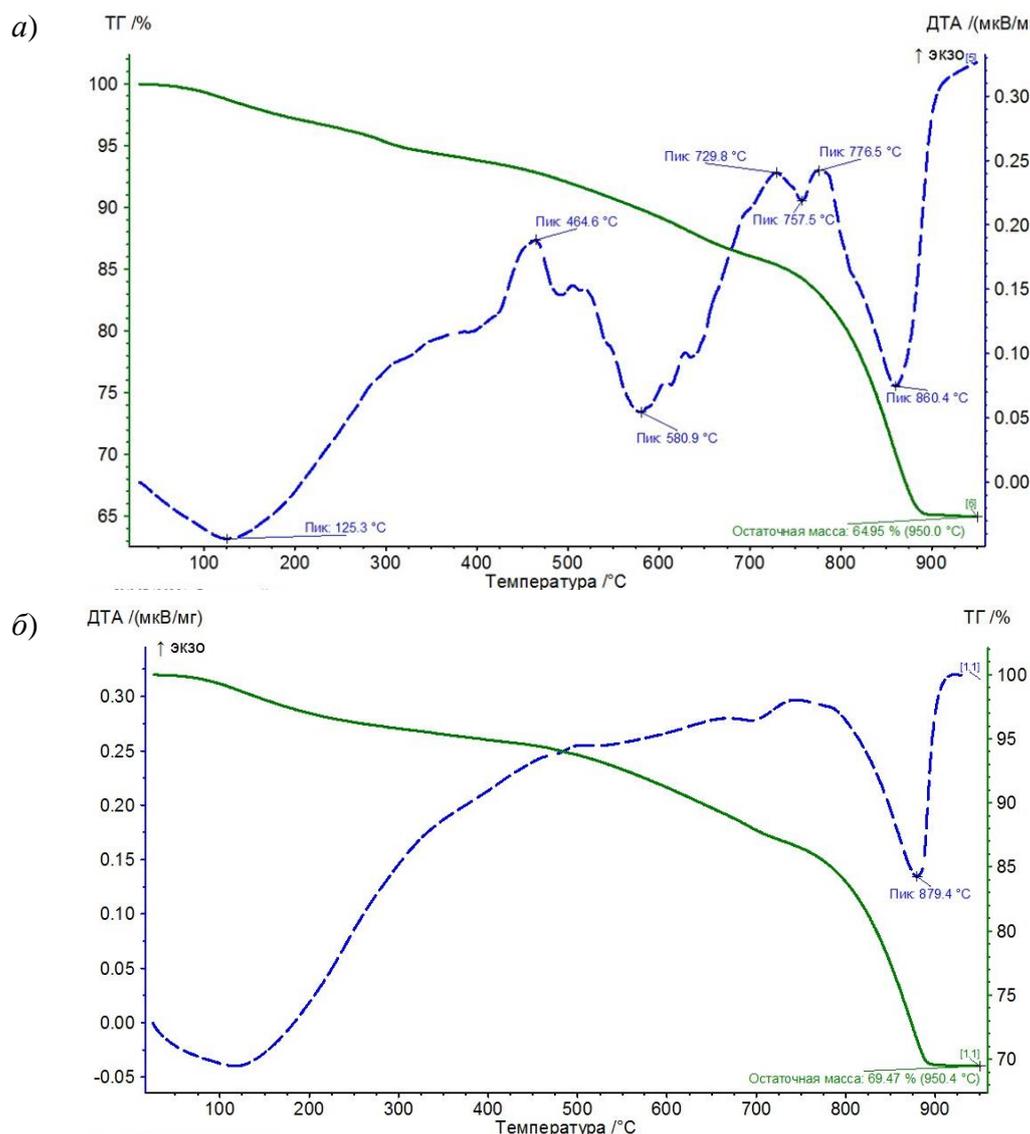
Из рисунка 1 видно, что исследуемый образец характеризуется потерей массы на протяжении всего эксперимента, вплоть до 1000 °C. Снижение массы образца происходит преимущественно за счет испарения структурно-связанной воды, выделяемой при разложении химических соединений известняка и портландцемента. Потеря массы до 750 °C происходит с линейной скоростью в среднем 1,5–2,5 % относительно начальной массы каждые 100 °C нагрева. После 800 °C потеря массы резко ускоряется до значений 8–9,5 % относительно начальной массы. Остаточная масса образца при температуре 1000 °C составляет 67,5 % от начальной массы навески. Удаление структурно-связанной воды из образца приводит к возникновению внутренних напряжений и усадке образцов с последующей потерей целостности.

Дифференциальный термический анализ осуществлялся для двух видов образцов: на образце с армирующей стекловолоконной сеткой (рис. 2а), и без армирующей сетки (рис. 2б). Результаты дифференциально-термического анализа в температурном диапазоне от 20 до 1000 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин представлены на рисунке 2.

Дифференциальный термический анализ образца без армирующей стекловолоконной сетки (рис. 2б) характеризуется двумя эндотермическими эффектами с пиками при температурах 125 °C и 880 °C. Первый эффект связан с испарением структурно-связанной воды, удерживаемой за счет капиллярных сил. Второй эффект, вероятнее всего, связан с процессами диссоциации углекислого кальция (CaO) в известняке (CaO₃), занимающем свыше 40 % состава исследуемого образца. Термические эффекты образца с армирующей стекловолоконной сеткой в интервале температур от 450 до 750 °C (рис. 2а) связаны с физико-химическими превращениями в армирующей сетке и веществах, обеспечивающих поверхностную твердость плит.

Определение температурного коэффициента линейного расширения α (K⁻¹) образца цементной армированной плиты проводили на dilatометре DIL 402 Expedis Select (NETZSCH), позволяющем исследовать тепловое расширение или сжатие материала, происходящие в образце в условиях программируемого нагрева.

Методика измерения температурного коэффициента линейного расширения соответствует ASTM 831 [4]. Исследования проводились в диапазоне температур от 25 до 900 °C при атмосферном давлении в нейтральной газовой среде (азот), при постоянной скорости нагрева 3 °C/мин, прижимающем усилии толкателя 0,2 Н. Технические характеристики dilatометра DIL 402 Expedis Select представлены в таблице 3.



ТГ – сплошная кривая термогравиметрического анализа (изменение массы в процентах относительно начальной массы); ДТА – штриховая кривая дифференциально-термического анализа (изменение теплового эффекта в мкВ/мг)

а – результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца с армирующей стекловолокнистой сеткой; б – результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа образца без армирующей стекловолокнистой сетки

Рисунок 2. – Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ цементной армированной плиты

Таблица 3. – Технические характеристики дилатометра DIL 402 Expedis Select

Технические характеристики	Диапазон
Температурный диапазон измерения, °С	-150...+1550
Предел допускаемой погрешности, %	+ 0,5
Скорость нагрева и охлаждения, °С/мин	-0,01...+50
Измеряемый диапазон удлинений, мкм	500
Разрешение Δl, нм	0,125
Длина образца, мм	-2...+50
Диаметр образца, мм	макс. 10
Диапазон прижимающих усилий, Н	0,01...3
Держатели образца	кварцевое стекло, Al ₂ O ₃
Атмосфера	инертная, окислительная, вакуум

Для проведения измерений на дилатометре использовали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов. Образцы вырезали по всей толщине плиты (12 мм), включая

армирующую стекловолоконистую сетку. Параметры исследуемых образцов приведены в таблице 4.

Таблица 4. – Параметры образцов цементных армированных плит в виде прямоугольных параллелепипедов

Наименование образца	Длина образца, мм	Размеры образца (высота×ширина), мм
Образец 1	13,43	6×6
Образец 2	13,41	
Образец 3	18,22	

Результаты измерений температурного коэффициента линейного расширения представлены на рисунке 3.

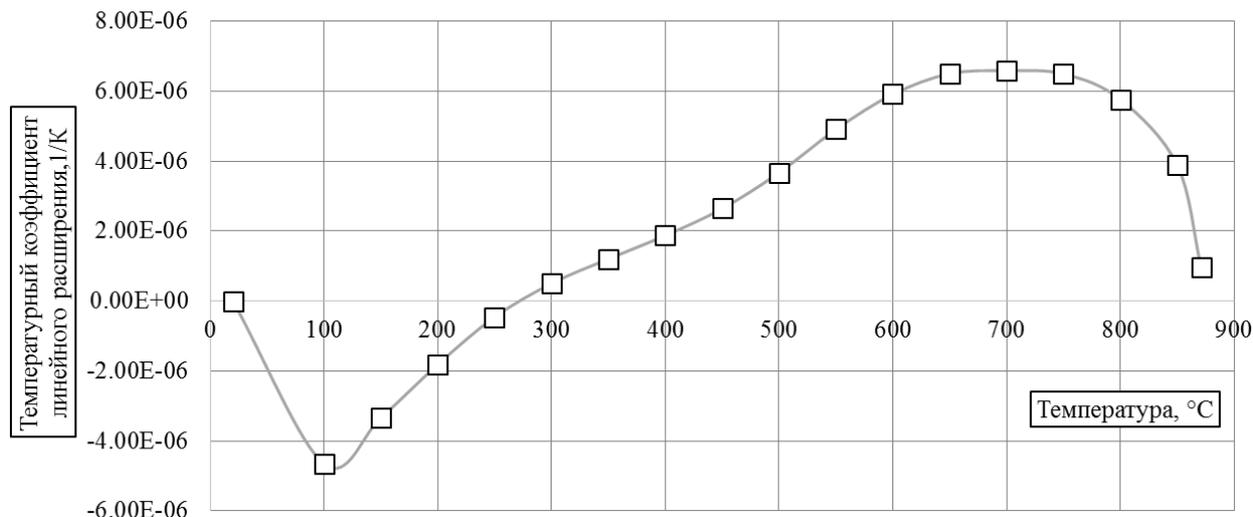


Рисунок 3. – Зависимость температурного коэффициента линейного расширения цементной армированной плиты от температуры

Из рисунка 3 видно, что на начальном участке нагрева от комнатной температуры до 120 °С происходит усадка образцов огнестойкой цементной армированной плиты. Это, вероятно, связано с удалением абсорбированной влаги, а также релаксацией порового пространства в объеме массива плиты. Дальнейшее нагревание образца до 750 °С приводит к его расширению, которое обусловлено особенностями кристаллических фаз материалов, входящих в состав образцов, в том числе плавлением стекловолокна. Нагрев выше 750 °С вызывает необратимую потерю целостности образца, о чем свидетельствует характерная «падающая» кривая температурного коэффициента линейного расширения.

На основе термогравиметрического анализа и дилатометрических измерений вычисляли изменение плотности материала в процессе нагрева, что использовалось при определении коэффициента теплопроводности.

Для определения коэффициента теплопроводности необходимо знание плотности, удельной теплоемкости и коэффициента температуропроводности материала. Они связаны между собой формулой:

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho}, \quad (1)$$

где ρ – плотность образца, г/см³; a – коэффициент температуропроводности, мм²/с; c_p – удельная теплоемкость образца, Дж/(г·К); λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Для обеспечения максимального поглощения падающего излучения поверхность образца покрывается графитом. Использование эталонного образца позволяет расчетным методом определить удельную теплоемкость исследуемого материала. В качестве эталона для определения удельной теплоемкости использовался образец пирокерамики (NETZSCH, Германия).

Основной измерительной частью установки является прибор LFA 457 MicroFlash. Прибор может быть использован для исследования малых образцов диаметром до 12,7 мм;

имеется встроенный держатель для одновременного измерения нескольких образцов. Герметичная конструкция прибора позволяет проводить испытания в атмосфере заданного состава. Основные технические характеристики установки представлены в таблице 5.

Таблица 5. – Технические характеристики установки синхронного термического анализа LFA 457 MicroFlash

Технические характеристики	Диапазон
Температурный диапазон измерения, °С	+20 ...+1100
Предел допускаемой погрешности, %	±2 по теплопроводности, ±8 по теплоемкости
Скорость нагрева и охлаждения, К/мин	0,01...50;
Диапазон измеряемых величин теплопроводности, мм ² /с	0.01...1000
Диапазон измеряемых величин теплоемкости, Вт/м·К	0.1...2000
Толщина образца, мм	0,1...6
Диаметр образца, мм	12,7
Атмосфера	инертная, окислительная, вакуум (10 ⁻² мбар)

Измерение коэффициента теплопроводности проводилось в направлении, перпендикулярном плоскости слоев образца. Исследования выполнялись в интервале температур от 25 до 1000 °С в инертной атмосфере (аргон). На рисунке 4 представлены результаты исследований температурных зависимостей теплофизических характеристик образцов, указанных в таблице 2.

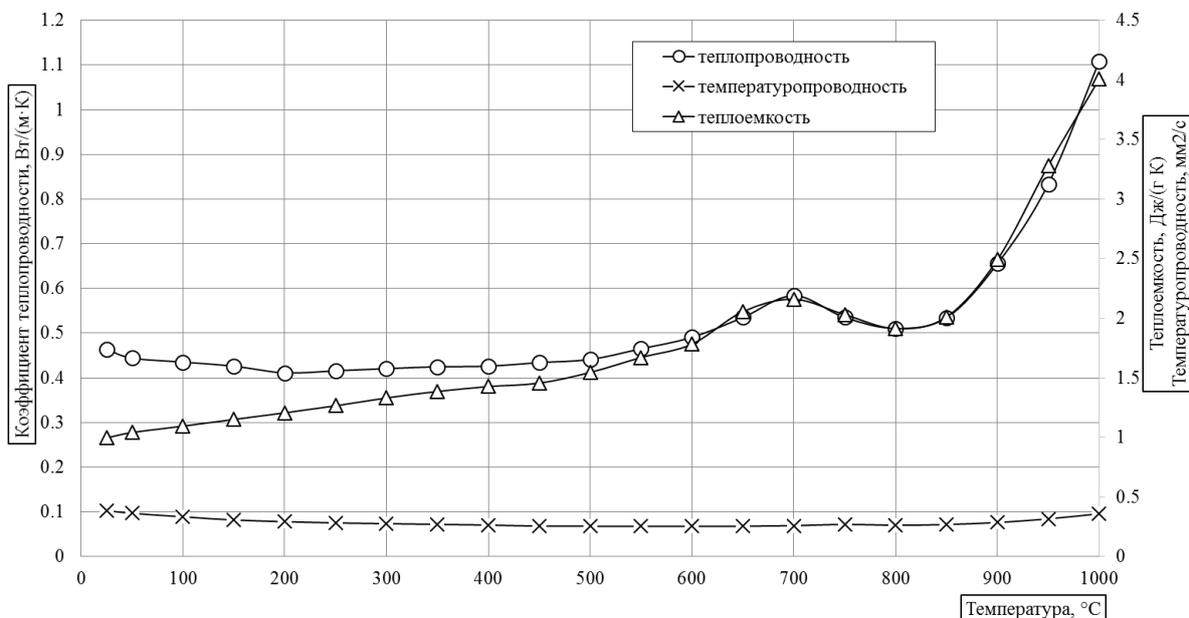


Рисунок 4. – Температурные зависимости теплофизических характеристик образцов цементных армированных плит

Коэффициент теплопроводности цементных армированных плит практически не изменяется в диапазоне температур от комнатных до 500 °С, далее характеризуется несущественным ростом при температурах до 850 °С. Удельная теплоемкость образца также характеризуется ростом на 50 % в интервале от 20 до 850 °С, что связано с испарением химически связанной воды в материале. Увеличение удельной теплоемкости положительно сказывается на огнезащитных свойствах исследуемого материала.

Рост с последующим снижением кривых теплофизических характеристик в интервале от 600 до 850 °С объясняется физико-химическими превращениями (плавление сетки, диссоциация углекислого кальция в известняке) в соответствии с дифференциально-термическим анализом материала. Резкий рост кривых теплопроводности и теплоемкости свыше 850 °С связан с образованием каверн и потерей целостности образца (о чем свидетельствуют дилатометрические исследования), а также испарением графита с поверхности образца (отсутствие графита после испытаний определено визуально). Испарение графита с поверхности повлекло изменение степени черноты образца, и, как следствие, исказило коэффициенты теплопроводности и теплоемкости. Полученные теплофизические характери-

стики при температуре свыше 850 °С не следует принимать во внимание по причине их недостоверности. Для более детального изучения потери целостности и возможного разрушения образцов указанных размеров (толщиной 1,7–2,2 мм) необходимо проведение дополнительных исследований с визуальной оценкой их повреждений и целостности в ходе термического воздействия.

Заключение. Проведен комплекс термических исследований цементных армированных плит для решения задач нестационарного высокотемпературного нагрева, а именно:

1. Термогравиметрический анализ (получены данные по изменению массы образца при нагреве) и дифференциальный термический анализ (получены данные о фазовых переходах и тепловых эффектах при нагреве) на установке синхронного термического анализа STA 449 F Jupiter в диапазоне от +25 до +1000 °С. Установлено, что снижение массы образца происходит во всем диапазоне температур от +25 до +1000 °С. Остаточная масса образца при температуре 1000 °С составляет 68 % от начальной массы. Дифференциальный термический анализ образца характеризуется эндотермическими эффектами, связанными с испарением структурно-связанной воды, удерживаемой за счет капиллярных сил, с процессами диссоциации углекислого кальция (CaO) в известняке (CaO₃) и плавлением стекловолокнистой сетки.

2. Дилатометрические измерения на установке DIL 402 Expedis Select в диапазоне температур от +25 до +900 °С, в результате которых определен температурный коэффициент линейного расширения. Установлено, что при нагреве от комнатной температуры до 120 °С происходит усадка образцов, дальнейшее нагревание образца до 650 °С приводит к его расширению.

3. Определены теплофизические характеристики (удельная теплоемкость и коэффициент тепло- и температуропроводности) цементных армированных плит в диапазоне температур от +25 до +1000 °С на приборе LFA 457 MicroFlash. Полученные зависимости характеризуются некоторыми скачками, которые связаны с физико-химическими превращениями (плавление сетки, диссоциации углекислого кальция в известняке). При температуре свыше 850 °С отмечен существенный рост значений теплопроводности и теплоемкости, что связано с образованием каверн и потерей целостности образца, а также изменением степени черноты поверхности образца. Полученные теплофизические характеристики при температуре свыше 850 °С не следует принимать во внимание по причине их недостоверности.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории теплофизических измерений Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси С.А. Танаевой, А.А. Хорту, Л.Е. Евсеевой, В.Г. Лещенко, Т.Е. Щелак за участие в теплофизических исследованиях образцов цементной армированной плиты и обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудряшов, В.А. Теплопроводность цементных армированных плит при нестационарном тепловом режиме на основе данных экспериментальных исследований и численного моделирования / В.А. Кудряшов, С.С. Ботян // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. – 2017. – Т. 1, № 2. – С. 139–152.
2. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования: ГОСТ 30247.0-94 // Полнотекстовая информационно-поисковая система «СтройДОКУМЕНТ» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.normy.by/doc2.php?type=-1&id=365>. – Дата доступа: 13.07.2018.
3. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высш. школа, 1967. – 600 с.
4. American Society for Testing and Materials 831. Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis. – Enter 2000. – West Conshohocken: ASTM International, 2000. – 5 p.

CEMENT BOARDS THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS FOR SOLVING THE TASKS OF NONSTATIONARY HIGH-TEMPERATURE HEATING

Vadim Kudryashov, PhD in Technical Sciences, Associate Professor

Siarhei Batyan

State Educational Establishment «University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus», Minsk, Belarus

Svetlana Danilova-Tretyak, PhD in Technical Sciences, Associate Professor

Kristina Nikolaeva

A.V. Luikov heat and mass transfer institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Purpose. The paper is devoted to cement boards thermophysical characteristics based on experimental research in relation to nonstationary high-temperature heating.

Methods. Thermophysical characteristics were evaluated by experimental studies on special equipment.

Findings. Experimental thermophysical characteristics of flat cement boards samples in relation to nonstationary heat flows were found.

Application field of research. The obtained thermal properties can be used in thermal problem evaluating during fire resistance assessment procedures.

Conclusions. As a result, thermophysical characteristics were obtained for samples of flat cement boards on the basis of experimental studies of special equipment for nonstationary heat flows. The resulting thermal properties give satisfactory convergence only in certain temperature ranges.

Keywords: fire resistance; thermophysical characteristics; thermal conductivity coefficient; thermal diffusivity; specific heat; cement boards; temperature coefficient of linear expansion.

(The date of submitting: July 13, 2018)

REFERENCES

1. Kudryashov V.A., Batyan S.S. Cement boards thermal conductivity based on experimental research and numerical simulation data in relation to nonstationary heat flows. *Vestnik Universiteta grazhdanskoy zashchity MChS Belarusi*. 2017. Vol. 1, No. 2. Pp. 139–152. (rus)
2. *Construction constructions. Test methods for fire resistance. General requirements: Interstate Standard 30247.0-94*. Full-text information retrieval system «Stroydokument», available at: <http://www.normy.by/doc2.php?type=-1&id=365> (accessed: July 13, 2018). (rus)
3. Lykov A.V. *Theory of heat conduction*. Moscow: Vysshaya shkola, 1967. 600 p. (rus)
4. *American Society for Testing and Materials 831. Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis*. Enter 2000. West Conshohocken: ASTM International, 2000. 5 p.