



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82044 (13) C2
(51) МПК (2006)
C04B 16/00
C04B 28/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ВОГНЕТРИВКИЙ БЕТОН НАДВИСОКОЇ ЯКОСТІ ТА СПОСІБ ЙОГО ПРИГОТУВАННЯ

1

(21) 2002086637
(22) 08.02.2001
(24) 11.03.2008
(86) PCT/FR01/00369, 08.02.2001
(31) 00/01742
(32) 11.02.2000
(33) FR
(72) ОРАНЖ ЖІЛЬ, ПРА ЕВЕЛІН, КАЗАНОВА
АНРЕ, БЕНЛЮ МУЛЮ
(73) РОДІА ШІМІ, БУЖЮ ТРАВО ПУБЛІК, ЛАФАРЖ
(56) FR 2778654 A, 19.11.1999
DE 19654502 A1, 25.06.1998
EP 0934915 A, 11.09.1999
(57) 1. Спосіб приготування бетону надвисокої
якості, який характеризується підвищеною
вогнетривкістю, який включає введення органічних
волокон у бетон, що містить затверділу цементну
матрицю та металеві волокна, так що ці органічні
волоконна і металеві волокна виявляються
диспергованими у цементній матриці, і в якому
бетон приготується шляхом одержання суміші з
водою композиції, яка містить, окрім згаданих
волокон:
(a) цемент;
(b) гранульні елементи, які мають D_{90}
щонайбільше 10 мм;
(c) елементи з пуцолановою реакцією, які
мають розмір елементарних частинок в межах від
0,1 мкм до 100 мкм;
(d) щонайменше один диспергувальний агент,
причому:
(1) масовий вміст води у відношенні до
сумарної маси цементу (a) та елементів (c) лежить
у межах від 8% до 24%;
(2) металеві волокна мають середню
довжину l_1 щонайменше 2 мм та відношення l_1/d_1
щонайменше 20, де d_1 - діаметр волокна;
(3) відношення V_1/V об'єму V_1 - металевих
волокон, до об'єму V - органічних волокон,
перевищує 1 і відношення l_1/l довжини l_1 -
металевих волокон до довжини l - органічних
волокон перевищує 1;
(4) відношення R - середньої довжини l_1
металевих волокон до розміру D_{90} гранульних
елементів становить щонайменше 3;

2

(5) кількість металевих волокон така, що їх
об'єм менше 4 % об'єму бетону після
схоплювання;
(6) органічні волокна мають температуру
плавлення нижче 300°C, середню довжину l понад
1 мм та діаметр d щонайбільше 200 мкм;
(7) кількість органічних волокон така, що
їх об'єм становить від 0,1% до 3% об'єму бетону
після схоплювання;
(8) бетон має характеристику міцності на стиск
після 28 діб твердіння щонайменше 120 МПа,
характеристику міцності на згин щонайменше 20
МПа та значення розпливання в незатверділому
стані щонайменше 150 мм, якщо вимірювати для
бетону, який зберігався та витримувався при 20°C.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що у
бетон вводять додатково зміцнювальні елементи,
здатні покращити ударну в'язкість матриці, вибрані
із групи, до якої входять зміцнювальні елементи
голчастої або пластинчастої форми середнього
розміру щонайбільше 1 мм, у кількості менше 35%
загального об'єму гранульних елементів (b) та
елементів (c) з пуцолановою реакцією.
3. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим,
що відношення l/d для органічних волокон
становить від 20 до 500.
4. Спосіб за п. 1 або п. 2, який **відрізняється** тим,
що органічні волокна мають довжину понад 1,5 мм
і щонайбільше 12 мм.
5. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який
відрізняється тим, що органічні волокна мають
діаметр менше ніж 80 мкм.
6. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який
відрізняється тим, що відношення V_1/V становить
щонайменше 2.
7. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який
відрізняється тим, що кількість органічних
волокон така, що їх об'єм становить менше 2%
об'єму бетону після схоплювання.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що
кількість органічних волокон така, що їх об'єм
становить менше 1% об'єму бетону після
схоплювання.
9. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який
відрізняється тим, що органічні волокна
складаються з гомополімеру або співполімеру,
вибраного із групи, до якої входять поліакриламід,

(13) C2

(11) 82044

(19) UA

простий поліетерсульфон, полівінілхлорид, поліетилен, поліпропілен, полістирол, поліамід та полівініловий спирт, взяті окремо або в сумішах.

10. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що органічними волокнами є поліпропіленові волокна.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що поліпропіленові волокна мають довжину 6 мм та діаметр 18 мкм.

12. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що металевими волокнами є сталеві волокна.

13. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що металеві волокна мають довжину в межах від 5 мм до 30 мм.

14. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розмір зерна D_{75} гранульних елементів (b) становить щонайбільше 6 мм.

15. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що органічні волокна мають температуру плавлення 200°C або менше.

16. Вогнетривкий бетон надвисокої якості, який має характеристику міцності на стиск після 28 діб твердіння щонайменше 120 МПа, характеристику міцності на згин щонайменше 20 МПа та значення розпливання в незатверділому стані щонайменше 150 мм, якщо вимірювати для бетону, який зберігався та витримувався при 20°C , причому згаданий бетон складається з затверділої цементної матриці, в якій дисперговані металеві волокна, одержані з суміші з водою композиції, яка містить, окрім волокон:

(a) цемент;

(b) гранульні елементи, що мають D_{90} щонайбільше 10 мм;

(c) елементи з пуцолановою реакцією, що мають розмір елементарних частинок в межах від 0,1 мкм до 10 мкм;

(d) щонайменше один диспергувальний агент;

(e) органічні волокна, та відповідає таким вимогам:

(1) масовий вміст води у відношенні до сумарної маси цементу (a) та елементів (c) лежить у межах від 8 до 24%;

(2) металеві волокна мають середню довжину l_1 щонайменше 2 мм та відношення l_1/d_1 щонайменше 20, де d_1 - діаметр волокна;

(3) органічні волокна мають температуру плавлення нижче 300°C , середню довжину l понад 1 мм та діаметр d щонайбільше 200 мкм;

(4) відношення V_1/V об'єму V_1 - металевих волокон, до об'єму V - органічних волокон, перевищує 1 і відношення l_1/l довжини l_1 - металевих волокон, до довжини l - органічних волокон, перевищує 1;

(5) відношення R - середньої довжини l_1 металевих волокон до розміру D_{90} гранульних елементів становить щонайменше 3;

(6) кількість металевих волокон така, що їх об'єм менше 4% об'єму бетону після схоплювання;

(7) кількість органічних волокон така, що їх об'єм становить від 0,1% до 3% об'єму бетону після схоплювання.

17. Бетон за п. 16, який **відрізняється** тим, що органічні волокна мають діаметр менше ніж 80 мкм.

18. Бетон за пп. 16 або 17, який **відрізняється** тим, що відношення l/d органічних волокон становить від 20 до 500.

19. Бетон за будь-яким з пп. 16-18, який **відрізняється** тим, що об'ємне відношення V_1/V металевих волокон до органічних волокон становить щонайменше 2.

20. Бетон за будь-яким з пп. 16-19, який **відрізняється** тим, що органічні волокна мають довжину щонайбільше 12 мм.

21. Бетон за будь-яким з пп. 16-20, який **відрізняється** тим, що кількість органічних волокон така, що їх об'єм становить менше 1% об'єму бетону після схоплювання.

22. Бетон за будь-яким з пп. 16-21, який **відрізняється** тим, що органічними волокнами є поліпропіленові волокна, які мають довжину менше ніж 10 мм.

23. Бетон за п. 22, який **відрізняється** тим, що поліпропіленові волокна мають довжину порядку 6 мм та діаметр 18 мкм.

24. Бетон за будь-яким з пп. 16-23, який **відрізняється** тим, що металевими волокнами є сталеві волокна.

25. Бетон за будь-яким з пп. 16-24, який **відрізняється** тим, що металеві волокна мають довжину в межах від 5 мм до 30 мм.

26. Бетон за будь-яким з пп. 16-25, який **відрізняється** тим, що він додатково містить зміцнювальні елементи, здатні покращити ударну в'язкість матриці, вибрані із групи, до якої входять згадані елементи голчастої або пластинчастої форми середнього розміру щонайбільше 1 мм, і присутні в об'ємному відношенні менше 35% загального об'єму гранульних елементів (b) та елементів (c) з пуцолановою реакцією.

27. Бетон за п. 26, який **відрізняється** тим, що зміцнювальні елементи мають середній розмір щонайбільше 500 мкм і присутні в об'ємному відношенні від 5% до 25% загального об'єму гранульних елементів (b) та елементів (c) з пуцолановою реакцією.

28. Бетон за пп. 26 або 27, який **відрізняється** тим, що зміцнювальними елементами є волокна воластоніту.

29. Бетон за пп. 26 або 27, який **відрізняється** тим, що зміцнювальними елементами є пластинки слюди.

30. Бетон за будь-яким з пп. 16-29, який **відрізняється** тим, що розмір зерна D_{75} гранульних елементів (b) становить щонайбільше 6 мм.

31. Бетон за будь-яким з пп. 16-30, який **відрізняється** тим, що він є попередньо напруженим шляхом попереднього розтяжного навантаження.

32. Бетон за будь-яким з пп. 16-30, який **відрізняється** тим, що він є попередньо напруженим шляхом подальшого розтяжного навантаження.

33. Спосіб приготування бетону за будь-яким з пп. 16-32, який включає змішування цементу,

гранульних елементів, що мають D_{90} щонайбільше 10 мм, елементів із пуцолановою реакцією, які мають розмір елементарних частинок в межах від 0,1 мкм до 100 мкм, щонайменше одного

диспергуючого агента, металевих волокон та органічних волокон із відповідною кількістю води, причому згадані органічні волокна вводять у суміш перед додаванням води.

Цей винахід стосується бетонів, більш конкретно, фібробетонів. Цей винахід має за мету, зокрема, надання високоякісному бетону, який забезпечує можливість виготовлення конструкційних елементів, призначених для спорудження будівель та споруд, підвищеної вогнестійкості в комбінації з контрольованою реологією та покращеними механічними властивостями. Предметом винаходу є також вдосконалений бетон, що має характеристики вогнестійкості, покращені в порівнянні з відповідними показниками відомих елементів.

Пластичні бетони, які називають "бетонами надвисокої якості", використовують, зокрема, для виготовлення попередньо/напружених або попередньо ненапружених бетонних елементів, що вимагають покращених механічних характеристик, зокрема, високої міцності на стиск. Такі бетони мають підвищену міцність на згинання, як правило, щонайменше 20 МПа, та міцність на стиск після 28 діб твердіння щонайменше 120 МПа, модуль пружності після 28 діб твердіння більше ніж 45 ГПа; ці значення стосуються бетону, який зберігався та витримувався при 20°C.

Для вдосконалення механічних характеристик згаданих бетонів запропоновані різноманітні технічні рішення.

Так, [заявка WO 95/01316] пропонує введення в бетон контрольованої кількості металевих волокон певних розмірів у певному співвідношенні до кількості гранульних елементів, що складають матрицю бетону.

Предметом [заявки WO 99/28267] також є бетони надвисокої якості, що містять металеві волокна. Для підвищення механічних характеристик бетонів, зокрема, одночасного підвищення їх стійкості до утворення мікротріщин та поширення макротріщин, цей документ пропонує введення в цементну матрицю елементів, які покращують характеристики міцності, обраних із голчастих або пластинчастих елементів, середній розмір яких не перевищує 1 мм.

Згадані голчасті елементи являють собою мінеральні волокна, наприклад, воластоніту, бокситу, муліту, титанату калію, карбиду кремнію, карбонату кальцію, гідроксіапатиту, або органічні волокна - похідні целюлози; ці волокна можуть мати факультативне покриття з органічного полімеру.

Предметом [заявки WO 99/58468] є бетони надвисокої якості, що містять органічні волокна як зміцнювальні волокна з метою підвищення пластичності згаданих бетонів. У цій заявці запропоновано також бетони надвисокої якості, в яких органічні волокна частково замінено металевими волокнами. Вказано також, що згадані

органічні волокна змінюють характеристики вогнестійкості бетону.

Описані вище бетони, поряд із дуже високими експлуатаційними характеристиками, які забезпечуються механічними властивостями, водночас мають незадовільну вогнестійкість, що найбільше виявляється в розшаруванні конструкцій під впливом вогню і навіть у вибуханні цих конструкцій під впливом тепла внаслідок розвитку тиску пари води, фізично та хімічно зв'язаної компонентами матриці.

У [патенті США №5,749,961] запропоновано підвищення вогнестійкості композицій для високоякісних бетонів без волокон, що мають міцність на стиск порядку 90-105 МПа, шляхом додавання до згаданих композицій комбінації осажденного діоксиду кремнію та волокон, здатних внаслідок розчинення, розм'якшення, розкладу, усадки або плавлення утворювати в бетоні систему капілярних пор діаметром щонайменше 10 мкм та довжиною щонайменше 5 мм. Проте один із засобів, згаданих у цьому патенті та широко застосовуваних у практиці при виготовленні вогнестійких бетонів, який полягає у введенні в бетон органічних волокон, може, з одного боку, спричинити значне погіршення механічної міцності затверділого бетону, оскільки згадані волокна утворюють об'єм матеріалу, який значно поступається матриці за пружністю. З іншого боку, реологічні властивості свіжого бетону значно погіршуються внаслідок присутності органічних волокон у композиції, що виявляється у недостатньому розпливанні.

Отже, важко уявити собі застосування таких технічних рішень до пластичних бетонів надвисокої якості, таких, наприклад, що описані [в заявках WO 99/28267 та WO 99/58468], де вже рекомендовано вживати об'єми волокон порядку 2%.

Велике значення має можливість створення композицій для бетонів надвисокої якості, що мають реологічні характеристики в діапазоні, який забезпечує перехід від пластичного стану до стану текучості. Такі бетони, як правило, мають значення характеристики розпливання щонайменше 150 мм при вимірюванні рухливості методом ударного столу, який є стандартним способом, загальнозживаним для випробування будівельних розчинів.

Важко відомо на цей час бетонів такого складу є їх відносно невисока вогнестійкість.

Відомі на цей час спроби покращення механічних властивостей бетонів надвисокої якості негативно впливали на вогнестійкість. І навпаки, технічні рішення, запропоновані з метою підвищення вогнестійкості бетонів, як правило, викликали погіршення механічних властивостей

та/або реологічних характеристик таких бетонів у незатверділому стані.

Тому на сьогодні не існує задовільного рішення задачі забезпечення вогнестійкості бетонів надвисокої якості, що містять волокна, сумісного з бажаними властивостями таких бетонів, а саме: з підвищеною міцністю на розрив/згин, підвищеним опором стиску та реологією бетону в незатверділому стані, перехідною від пластичної до текучої поведінки.

Предметом цього винаходу є бетон надвисокої якості, що містить металеві зміцнювальні волокна, який має властивості щонайменше еквівалентні властивостям аналогічних відомих бетонів, реологію в незатверділому стані, перехідну від пластичної до текучої поведінки, та високу вогнестійкість.

Ця мета досягається згідно з цим винаходом, який полягає в використанні органічних волокон, що мають температуру плавлення нижче 300°C, середню довжину l понад 1мм та діаметр d щонайбільше 200мкм, у складі бетону надвисокої якості з метою підвищення вогнестійкості бетону, при цьому кількість органічних волокон така, що їх об'єм становить від 0,1% до 3% об'єму бетону після схоплювання, а бетон має міцнісну характеристику (характеристику міцності) на стиск після 28 діб твердіння щонайменше 120МПа, характеристику міцності на згин щонайменше 20МПа та значення розпливання в незатверділому стані щонайменше 150мм, причому ці характеристики стосуються бетону, який зберігався та витримувався при 20°C, причому згаданий бетон складається з затверділої цементної матриці, в якій дисперговані металеві волокна, одержані з суміші з водою композиції, яка містить, окрім волокон:

- (а) цемент;
- (б) гранульні елементи, що мають розмір зерна D_{90} щонайбільше 10мм;
- (с) елементи з пуцолановою реакцією, що мають розмір елементарних частинок в межах від 0,1мкм до 100мкм;
- (д) щонайменше один диспергувальний агент; та відповідає таким вимогам:

(1) масовий вміст води у відношенні до сумарної маси цементу (а) та елементів (с) лежить у межах від 8% до 24%;

(2) металеві волокна мають середню довжину l_1 щонайменше 2мм та відношення l_1/d_1 (де d_1 - діаметр волокна) щонайменше 20;

(3) відношення V_1/V об'єму V_1 металевих волокон до об'єму V органічних волокон перевищує 1 і відношення l_1/l довжини металевих волокон до довжини органічних волокон перевищує 1;

(4) відношення R середньої довжини l_1 металевих волокон до розміру D_{90} гранульних елементів становить щонайменше 3, перевага віддається значенню цього відношення щонайменше 5;

(5) кількість металевих волокон така, що їх об'єм менше 4% об'єму бетону після схоплювання.

Предметом цього винаходу є також вогнестійкий бетон надвисокої якості, який має

характеристику міцності на стиск після 28 діб твердіння щонайменше 120МПа, характеристику міцності на згин щонайменше 20МПа та значення розпливання в незатверділому стані щонайменше 150мм, причому ці характеристики стосуються бетону, який зберігався та витримувався при 20°C;

причому згаданий бетон складається з затверділої цементної матриці, в якій дисперговані металеві волокна, одержані з суміші з водою композиції, яка містить, окрім волокон:

- (а) цемент;
- (б) гранульні елементи, що мають розмір зерна D_{90} щонайбільше 10мм;
- (с) елементи з пуцолановою реакцією, що мають розмір елементарних частинок в межах від 0,1мкм до 100мкм;
- (д) щонайменше один диспергувальний агент;
- (е) органічні волокна; та відповідає таким вимогам:

(1) масовий вміст води у відношенні до сумарної маси цементу (а) та елементів (с) лежить у межах від 8% до 24%;

(2) металеві волокна мають середню довжину l_1 щонайменше 2мм та відношення l_1/d_1 (де d_1 - діаметр волокна) щонайменше 20;

(3) органічні волокна мають температуру плавлення нижче 300°C, середню довжину l понад 1мм та діаметр d щонайбільше 200мкм;

(4) відношення V_1/V об'єму V_1 металевих волокон до об'єму V органічних волокон перевищує 1 і відношення l_1/l довжини l_1 металевих волокон до довжини l органічних волокон перевищує 1;

(5) відношення R середньої довжини l_1 металевих волокон до розміру D_{90} гранульних елементів становить щонайменше 3, перевага віддається значенню цього відношення щонайменше 5;

(6) кількість металевих волокон така, що їх об'єм менше 4% об'єму бетону після схоплювання;

(7) кількість органічних волокон така, що їх об'єм становить від 0,1% до 3% об'єму бетону після схоплювання.

Таким чином, внаслідок нової концепції цементної матриці та її відношення до зміцнювальних волокон, запропоноване технічне рішення забезпечує вирішення проблеми, пов'язаної з необхідністю компромісу між механічними, реологічними характеристиками та вогнестійкістю.

Термін "цементна матриця" означає затверділу цементну композицію без металевих волокон.

Символ " D_{90} " означає, що 90% (мас.) гранульних елементів мають розмір зерна менше або рівний 10мм, причому розмір зерна визначається як розмір отворів сита, через яке проходить 90% загальної маси гранул.

Символ " D_{75} " означає, що 75% (мас.) гранульних елементів мають розмір зерна менше або рівний 10мм, причому розмір зерна визначається як розмір отворів сита, через яке проходить 75% загальної маси гранул.

Термін "органічні волокна" охоплює всі полімерні волокна, що відповідають вищезазначеним умовам.

В рамках цього винаходу термін "діаметр волокон" охоплює також еквівалентний діаметр волокон некруглого перерізу.

Термін "міцність на згин" означає міцність на згин, виміряну чотириточковим способом на зразках розміром $7 \times 7 \times 28$ см.

У варіантах, яким віддається перевага, органічні волокна мають довжину l понад 1,5 мм, щонайбільше 12 мм.

Відношення l/d у варіантах, яким віддається перевага, становить від 20 до 500.

Згідно з одним із варіантів здійснення винаходу, діаметр органічних волокон лежить у межах від 2 мкм до 100 мкм, перевага віддається значенням менш ніж 80 мкм.

Значення відношення V_1/V у варіантах, яким віддається перевага, становить щонайменше 2.

Згідно з одним із варіантів, перевага віддається такій кількості органічних волокон, що їх об'єм становить менше 2%, у варіанті, якому віддається перевага, менше 1%, об'єму бетону після схоплювання.

Органічні волокна можуть складатися з будь-якого гомополімеру або співполімеру, що має температуру плавлення щонайвище 300°C , перевага віддається температурі плавлення щонайвище 275°C . Згідно з одним з варіантів здійснення винаходу, температура плавлення волокон становить 200°C або нижче.

Зокрема, можна згадати органічні волокна, що складаються з гомополімеру або співполімеру, обраного із групи, до якої входять поліакриламід, простий поліефірсульфон, полівінілхлорид, поліетилен, поліпропілен, полістирол, поліамід та полівініловий спирт, взяті окремо або в сумішах. Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу, органічними волокнами є поліпропіленові волокна довжиною 6 мм та діаметром 18 мкм.

Що стосується металевих волокон, то мова може йти про металеві волокна, обрані із групи сталевих волокон, наприклад, волокон зі сталі високої механічної міцності, аморфних сталевих волокон, а також волокон із нержавіючої сталі. Факультативно сталеві волокна можуть мати покриття з кольорового металу, наприклад, із міді, цинку, нікелю (або їх сплавів).

Перевага віддається середній довжині металевих волокон в межах від 5 мм до 30 мм. У варіанті, якому віддається перевага, відношення l_1/d_1 дорівнює щонайбільше 200.

Можна використовувати металеві волокна різної форми. Вони можуть бути зазублені, хвилеподібні або мати загнуті кінці. Можна також варіювати шорсткість волокон та/або використовувати волокна змінного перерізу. Волокна можна виготовляти будь-яким придатним для цього способом, в тому числі шляхом сплітання або скручування кількох металевих волокон з утворенням скрученого елемента.

Кількість металевих волокон така, що їх об'єм у варіантах, яким віддається перевага, становить менш ніж 3,5% об'єму бетону після схоплювання.

Доцільно, щоб середнє напруження зчеплення металевих волокон із затверділою цементною матрицею становило щонайменше 10 МПа, у варіанті, якому віддається перевага, щонайменше 15 МПа. Це напруження визначають випробуванням на витягання моноволокна, закладеного в бетонний блок.

Виявлено, що бетони згідно з цим винаходом, які мають одночасно вищезазначене значення напруження зчеплення та підвищену ударну в'язкість матриці (у варіанті, якому віддається перевага, не менше ніж 15 Дж/м^2), внаслідок синергії цих двох властивостей набувають підвищених механічних характеристик.

Силу зчеплення між волокнами та матрицею можна регулювати кількома способами, вживаними окремо або в комбінаціях.

Згідно з першим способом, зчеплення волокон із цементною матрицею досягається шляхом оброблення поверхні волокон. Це оброблення волокон можна здійснювати щонайменше одним із перелічених нижче способів:

- хімічним травленням волокон;
- осадженням мінеральної сполуки на волокна, зокрема, осадженням фосфатів металів.

Хімічне травлення можна здійснювати, наприклад, шляхом введення волокон в контакт із кислотою з подальшою нейтралізацією.

Осадження фосфатів металів, як правило, досягається способом фосфатування, який полягає у введенні попередньо протравлених металевих волокон у водний розчин, що містить фосфат металу, при цьому перевага віддається фосфату марганцю або цинку, з подальшим відділенням розчину фільтруванням для вибодування волокон. Потім волокна промивають, нейтралізують і знов промивають. На відміну від звичайного процесу фосфатування, одержані волокна не слід піддавати кінцевому обробленню реагентом типу жиру. Навпаки, їх можна факультативно обробляти відповідним агентом або з метою антикорозійного захисту, або з метою спрощення їх перероблення спільно з цементною матрицею. Фосфатування можна здійснювати також шляхом покривання або обприскування волокон розчином фосфату металу.

Можна використати будь-який спосіб фосфатування; щодо цього питання можна послатися на способи, описані [в статті Лорена (G. Lorin) "Фосфатування металів" (1973)].

Згідно із другим способом, напруження зчеплення волокон із цементною матрицею можна збільшити шляхом введення в композицію щонайменше однієї з таких сполук: сполуки діоксиду кремнію, що містять, головним чином, діоксид кремнію, осаджений карбонат кальцію, полівініловий спирт у водному розчині, латекс або суміш вищезазначених речовин.

Термін "сполука діоксиду кремнію, що містить, головним чином, діоксид кремнію" означає в даному разі синтетичні продукти, обрані із групи, до якої входять осаджені діоксиди кремнію,

силіказолі, діоксиди кремнію пірогенного походження (типу Аеросил), алюмосилікати, наприклад, продукт "Тіксосил 28" (Tixosil 28), який постачає фірма "Рон-Пуленк" (Rhône-Poulenc) або продукти типу глин (природних глин або їх похідних), наприклад, смектити, силікати магнію, сепіоліти, монтморилоніти.

Перевага віддається використанню щонайменше одного різновиду осажденного діоксиду кремнію.

Термін "осаджений діоксид кремнію" в даному разі означає діоксид кремнію, одержаний шляхом осадження в результаті реакції силікату лужного металу з кислотою, як правило, неорганічною, при значенні рН, яке відповідає середовищу осадження, зокрема, при лужному, нейтральному або слабокислому рН; можна використовувати будь-який спосіб одержання такого діоксиду кремнію (додавання кислоти до осаду силікату, одночасне часткове або повне додавання кислоти або силікату до води або до осаду з розчину силікату тощо), добираючи його залежно від типу діоксиду кремнію, який бажано одержати; після осадження, як правило, виконують операцію відділення діоксиду кремнію від реакційного середовища будь-яким відомим способом, наприклад, із використанням фільтрпресу або вакуум-фільтра; таким чином на фільтрі збирають осад, який в разі необхідності промивають; цей осад можна після факультативного подрібнення висушити будь-яким відомим способом, зокрема, з розпиленням, із подальшим факультативним розмелюванням та/або агломеруванням.

Як правило, кількість введенного осажденного діоксиду кремнію становить від 0,1% (мас.) до 5% (мас.) (в розрахунку на суху речовину) від загальної маси бетону. Якщо цей вміст перевищує 5% (мас), то при приготуванні розчину, як правило, виникають проблеми, пов'язані з реологією матеріалу.

Перевага віддається введенню осаженного діоксиду кремнію в композицію у формі водної суспензії. Зокрема, мова може йти про водну суспензію діоксиду кремнію, яка має:

- вміст сухої речовини від 10% (мас.) до 40% (мас);
- в'язкість нижче $4 \times 10^{-2} \text{ Па} \cdot \text{с}$ при швидкості зрізу 50 с^{-1} ;
- кількість діоксиду кремнію, яка міститься в надосадовому шарі згаданої суспензії після центрифугування протягом 30хв. при 7500об/хв., більше 50% (мас.) діоксиду кремнію, що міститься в суспензії.

Ця суспензія більш детально описана [в заявці WO-A-96/01787]. Для згаданого типу бетону придатна, зокрема, суспензія діоксиду кремнію "Роксимат CS 60 SL" (Rhoximat CS 60 SL), яку постачає фірма "Рон-Пуленк".

Як цемент (а) в бетоні згідно з винаходом доцільно використовувати портланд-цемент, наприклад, портланд-цемент CPA PMES, HP, HPR, CEM 1 PMES, 52,5 або 52,5 R, або HTS (високий вміст діоксиду кремнію).

Гранульні елементи (b) являють собою, головним чином, пісок або суміші просіяного або

подрібненого піску, при цьому доцільно, щоб вони містили кремнеземні піски, зокрема, кварцеве борошно.

Перевага віддається розміру зерна D_{75} цих елементів щонайбільше 6мм.

Ці гранульні елементи, як правило, становлять від 20% (мас.) до 60% (мас.) цементної матриці, перевага віддається їх вмісту від 25% (мас.) до 50% (мас.) згаданої матриці.

Тонкоподрібнені елементи з пуцолановою реакцією (с) у варіантах, яким віддається перевага, мають розмір елементарних частинок щонайменше 0,1мкм і щонайбільше 20мкм, у варіанті, якому віддається більша перевага, не більше 5мкм. їх можна обрати із групи, до якої входять сполуки діоксиду кремнію, леткі золи, доменні шлаки, похідні глин, наприклад, каолін. Діоксид кремнію може являти собою високодисперсний діоксид кремнію, одержуваний не при виробництві кремнію, а при виробництві цирконію.

В рамках цього винаходу описані вище бетони факультативно містять зміцнювальні елементи. Ці зміцнювальні елементи додають до композиції, що утворює матрицю, з метою підвищення її ударної в'язкості.

Ударну в'язкість характеризують або показником напруження (коефіцієнт інтенсивності напруження K_s), або показником енергії (критична швидкість вивільнення енергії деформації G_c), використовуючи формалізм лінійної механіки руйнування. Перевага віддається значенням ударної в'язкості цементної матриці щонайменше 15 Дж/м^2 , у варіанті, якому віддається більша перевага, щонайменше 20 Дж/м^2 . Спосіб вимірювання ударної в'язкості описано [в заявці на патент РСТ WO 99/28267].

Ударну в'язкість цементної матриці доцільно забезпечувати шляхом введення в цементну композицію зміцнювальних елементів голчастої або пластинчастої форми середнього розміру щонайбільше 1мм, у варіанті, якому віддається перевага, щонайбільше 500мкм. Як правило, об'ємна частка таких елементів в композиції становить менше 35%, зокрема, від 5% до 25% загального об'єму гранульних елементів (b) та елементів (с) з пуцолановою реакцією.

Термін "розмір" зміцнювальних елементів стосується значення їх найбільшого розміру (зокрема, для голчастих елементів - довжини).

Такі елементи можуть бути природного або синтетичного походження.

Як зміцнювальні елементи голчастої форми доцільно використовувати волокна довжиною менше ніж 1мм, наприклад, волокна воластоніту, волокна бокситу, волокна муліту, волокна титанату кальцію, волокна карбіду кремнію, волокна целюлози або похідних целюлози, наприклад, ацетату целюлози, вуглецеві волокна, волокна карбонату кальцію, волокна гідроксіапатиту та інших фосфатів кальцію або продукти, одержані шляхом подрібнення таких волокон, а також суміші вищезгаданих волокон.

Перевага віддається використанню зміцнювальних елементів, у яких "показник

подовження", виражений як відношення довжини до діаметру, становить щонайменше 3, у варіанті, якому віддається перевага, щонайменше 5.

Добрі результати досягаються при використанні волокон воластоніту. Зміцнювальні елементи пластинчастої форми можуть бути обрані із групи, до якої входять пластинки слюди, пластинки тальку, пластинки змішаних силікатів (глин), пластинки вермікуліту, пластинки оксиду алюмінію та змішаних алюмінатів або силікатів, а також суміші вищезгаданих пластинок.

Добрі результати досягаються при використанні пластинок слюди.

В композиції бетону згідно з винаходом можна використовувати комбінації згаданих зміцнювальних елементів різних форм та різної природи. Ці зміцнювальні елементи можуть мати покриття з органічного матеріалу. Цей тип обробки особливо рекомендується для зміцнювальних елементів, які є природними продуктами. Такі зміцнювальні елементи детально описані [в заявках WO 99/28267 та EP-A-372804].

Масове співвідношення кількостей води й цементу, традиційне для технології бетону, може варіювати, якщо використовуються заміники цементу, зокрема, згадані елементи з пуцолановою реакцією. Для цілей цього винаходу кількість води (E) визначають у масовому відношенні до загальної маси цементу та елементів із пуцолановою реакцією. Виражене таким чином згадане відношення становить приблизно від 8% до 24%, у варіанті, якому віддається перевага, приблизно від 13% до 20%. В описах прикладів, однак, вказано співвідношення E/C води й цементу.

Композиція згідно з винаходом містить також щонайменше один диспергувальний агент (d). Цей диспергувальний агент є, як правило, пластифікатором. Пластифікатор може бути обраний із групи, до якої входять лігносульфонати, казеїн, полінафталіни, зокрема, полінафталінсульфонати лужних металів, похідні формальдегіду, поліакрилати лужних металів, полікарбоксилати лужних металів та графт-полімерні поліоксіетилени. Як правило, композиція згідно з цим винаходом містить 0,5-2,5 масових частин пластифікатора на 100 масових частин цементу.

В композицію згідно з винаходом можна вводити також інші домішки, наприклад, протиспінювачі. Прикладами таких домішок можуть бути протиспінювачі на основі полідиметилсилоксану або пропіленгліколю.

Серед агентів такого типу можна згадати, зокрема, силікони у формі розчинів, твердих речовин або, у варіантах, яким віддається перевага, у формі смоли, масла або емульсії, краще у воді. Найбільш придатними є силікони, що містять, головним чином, структурні ланки типу M ($\text{RSiO}_{0,5}$) та D (R_2SiO). В цих формулах радикали R, однакові або різні, конкретно обрані із групи, до якої входять водень та алкільні радикали, які містять від 1 атома до 8 атомів вуглецю, перевага віддається радикалу метилу. Кількість структурних

ланок у варіантах, яким віддається перевага, лежить у межах від 30 до 120.

Кількість такого агента в композиції, як правило, не перевищує 5 масових частин на 100 масових частин цементу.

За відсутності спеціальних зауважень мається на увазі, що розміри частинок вимірюються способом ПЕМ (просвічувальної електронної мікроскопії) або СЕМ (сканувальної електронної мікроскопії).

Матриця може містити також інші компоненти за умови, що вони не погіршують очікувані експлуатаційні властивості бетону.

Бетон можна готувати будь-яким способом, відомим обізнаному фахівцю, зокрема, шляхом змішування твердих компонентів із водою, формування (відливання у форми, заливання, інжекції, накачування, екструзії, каландрування) з подальшим твердінням.

Наприклад, для приготування бетону змішують компоненти цементної матриці та металеві волокна з відповідною кількістю води.

Доцільно дотримуватися такого порядку змішування:

- перемішування порошкових компонентів матриці (протягом, наприклад, 2хв.);
- введення води та частини, наприклад, половини, домішок;
- перемішування (протягом, наприклад, 1хв.);
- введення решти домішок;
- перемішування (протягом, наприклад, 3хв.);
- введення волокон;
- перемішування (протягом, наприклад, 2хв.).

Згідно з варіантом, якому віддається перевага, органічні волокна вводять перед додаванням води.

Бетону дають визрівати при температурі від 20°C до 100°C протягом періоду часу, необхідного для досягнення бажаних механічних характеристик.

Визрівання при температурі, близькій до температури навколишнього середовища, за умови відповідного добору компонентів цементної матриці забезпечує добрі механічні властивості бетону. В цьому разі бетону дають визрівати, наприклад, при температурі приблизно 20°C.

Визрівання також може включати термічну обробку затверділого бетону при температурі від 60°C до 100°C під нормальним тиском.

Зокрема, одержаний бетон можна піддати термічному обробленню при температурі від 60°C до 100°C протягом від 6год. до 4 діб при оптимальній тривалості порядку 2 діб; оброблення починають після закінчення схоплювання суміші або щонайменше через одну добу після початку схоплювання. Як правило, достатньою є тривалість оброблення від 6год. до 72год. при температурі в межах вищезазначеного діапазону.

Термічну обробку здійснюють у сухому або вологому середовищі, або в режимі циклічної зміни середовища, наприклад, 24год. у вологому середовищі, а потім 24год. у сухому середовищі.

Цю термічну обробку застосовують до бетонів, схоплювання яких закінчилося, у варіанті, якому віддається перевага, після витримування протягом

щонайменше доби, у варіанті, якому віддається більша перевага, протягом щонайменше приблизно 7 діб.

Якщо бетон піддають вищезазначеному термічному обробленню, то корисним є додавання кварцового борошна.

Бетон може бути попередньо напруженим, при цьому напружений стан забезпечують попереднім навантаженням (розтягом) волокон або стренг, зчеплених із бетоном, або подальшим навантаженням не зчеплених із бетоном одинарних стренг в оболонках або тросів чи стрижнів в оболонках, при цьому троси можуть складатися з сукупності волокон або зі стренг.

Вироби з бетону згідно з цим винаходом особливо придатні для застосування попереднього напруження, забезпеченого попереднім або подальшим навантаженням.

Це пояснюється тим, що металеві троси, які створюють попереднє напруження, завжди мають дуже високу міцність на розтяг, яка, однак, використовується недостатньо, оскільки ламкість матриці, що містить ці троси, не дозволяє оптимізувати розміри бетонних структурних елементів.

Бетони, виготовлені згідно з цим винаходом, як правило, мають міцність на прямий розтяг R_t щонайменше 8МПа. Згідно з варіантом здійснення винаходу, якому віддається перевага, бетони, корисні для цього винаходу, мають характеристику міцності на стиск щонайменше 150МПа і характеристику міцності на згин R_f (при чотириточковому методі випробування) щонайменше 25МПа.

Бетони, виготовлені згідно з цим винаходом, мають добру вогнестійкість, що ілюструється поданими нижче прикладами, при збереженні добрих фізичних властивостей як в незатверділому стані, так і після твердіння.

Винахід стосується також композиції у формі порошку, що не містить металевих волокон, яка включає органічні волокна та щонайменше один компонент, обраний із групи, до якої входять цемент, гранульні елементи, елементи з пуцолановою реакцією, диспергувальний агент та зміцнювальні елементи, що відповідають вищенаведеному визначенню, в такій кількості, яка при додаванні металевих волокон та води до згаданої композиції забезпечує одержання бетону згідно з цим винаходом.

Згідно з одним конкретним варіантом здійснення винаходу, композиція у формі порошку, яка не містить металевих волокон, включає цемент, елементи з пуцолановою реакцією, диспергувальний агент та органічні волокна, що відповідають вищенаведеному визначенню, в такій кількості, яка при додаванні металевих волокон та води до згаданої композиції забезпечує одержання бетону згідно з цим винаходом.

Нижче подано приклади реалізації бетонів згідно з винаходом, а також характеристики вогнестійкості, одержані для цих бетонів.

Підготовка зразків

Бетон надвисокої якості, використаний у поданих нижче прикладах, одержано з таких компонентів:

(i) Портланд-цемент: із високим вмістом діоксиду кремнію, тип HTS, продукт фірми LAFARGE (Франція).

(ii) Пісок: кварцовий пісок BE31 фірми SIFRACO (Франція) з показником D_{75} 350мкм.

(iii) Кварцове борошно: сорт C400 з 50% зерен менше ніж 10мкм, постачальник - фірма SIFRACO (Франція).

(iv) Вискодисперсний діоксид кремнію: склоподібний вискодисперсний діоксид кремнію, що утворюється при виробництві цирконію, тип MST з питомою поверхнею $12\text{ м}^2/\text{г}$ (виміряною методом BET), продукт фірми S.E.P.R. (Франція).

(v) Домішка: рідкий пластифікатор OPTIMA 100 виробництва фірми CHRYSO (Франція).

(vi) Металеві волокна: металевими волокнами є сталеві волокна довжиною 13мм, діаметром 200мкм та міцністю на розрив 2800МПа, постачальник - фірма BEKAERT (Бельгія). Застосовані кількості вказано в поданій нижче таблиці.

(vii) Органічні волокна: органічними волокнами є волокна з поліпропілену або полівінілового спирту, геометрія та застосовані кількості яких вказано в поданій нижче таблиці.

Описаний нижче бетон одержано шляхом змішування порошкових компонентів, введення води та частини домішки, перемішування, введення залишку домішки, перемішування, введення металевих волокон, перемішування, причому органічні волокна вводили в суміш перед додаванням води. В цих дослідах використовували змішувач з обертанням корпусу типу EIRICH RV02, який забезпечував високу турбулентність.

Одержаною композицією заповнювали форми, які потім піддавали віброущільненню звичайним способом. Зразки виймали з форм через 48год. після відливання. Потім зразки піддавали термічній обробці шляхом витримання в нагрівальній шафі при 90°C в умовах 100%-ної відносної вологості протягом 48год.

Формулу бетону подано нижче:

Цемент HTS	Діоксид кремнію MST	Кварцове борошно C400	Пісок BE31	Волокна сталеві
1	0,325	0,3	1,43	X

X та Y означають відповідно значення вмісту металевих та органічних волокон, вказані в Таблиці 1. Перша серія випробувань: Бетони випробовували згідно з поданими нижче методиками.

Міцність на стиск R_c є значення, одержане при прямому стискуванні циліндричного зразка (діаметр 70мм, висота 140мм) при 20°C

$$R_c = 4F / \pi d^2,$$

де F - руйнівне зусилля в Н, d - діаметр зразка.

Міцність на згин вимірювали за чотириточковою схемою на зразку розміром 70×70×280мм, встановленому на роликових

опорах, згідно з нормами NFP 18-411, NFP 18-409 та ASTM C 1018.

$$R_f = 3F_{\max}(l-l')/2dw^2,$$

де F_{\max} - максимальне зусилля (пікове зусилля) в Н, $l=210$ мм, $l'=l/3$ і $d=w=70$ мм.

Показник розширення визначали з використанням ударного столу (20 ударів) згідно з нормами ASTM C320, ISO 2768-1, EN 459-2.

Вогнестійкість визначали шляхом вимірювання:

(1) характеристики залишкової міцності на згин за чотириточковою схемою після температурного випробування зразків бетону призматичної форми розміром $70 \times 70 \times 250$ мм. Дві грані зразків були ізольовані, а дві неізольовані грані піддавали впливу вогню в попередньо нагрітій (до $400-500^\circ\text{C}$) печі, де зразки нагрівали до 800°C за 20 хв. із подальшим витримуванням при 800°C протягом 1 год.;

(2) характеристики залишкової міцності на стиск після температурного випробування зразків бетону кубічної форми, обрізаними до довжини ребра 70 мм;

(3) за наявністю ознак вибухового розшарування кожного зразка.

Таблиця 1

Приклад	1	2	3	4	5	6	7
Відношення E/C	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Вміст металевих волокон (X), % (об'єм.)	1,8	2	2	2	2	0	0
Вміст органічних волокон (Y), % (об'єм.)	1,4	2	0,7	0,5	1	2,8	4,4
Природа органічних волокон	Поліпропілен	Поліпропілен	Полівинільний спирт	Поліпропілен	Поліпропілен	Полівинільний спирт	Полівинільний спирт
Органічні волокна: довжина, мм	19	19	6	6	6	12	12
або діаметр, мкм	50×500	50×500	15	20	20	200	200
Розпалювання після 20 ударів, мм	160	140	160	200	160	225	190
Міцність на стиск перед випробуванням вогнестійкості, МПа	165	175,5	204,5	181,3	173,3	165,9	148,4
Міцність на згин перед випробуванням вогнестійкості, МПа	32,5	25,8	30,9	26,9	23,9	15,5	22,5
Залишкова міцність на стиск після випробування вогнестійкості, МПа	9,3	11,5	9,4	11,4	8,7	0,2	0,3
Вигляд зразків після випробування вогнестійкості	Великі тріщини та розшарування	Тріщини	Тріщини	Тріщини	Тріщини	Тріщини та розшарування	Тріщини та розшарування
Міцність на стиск після випробування вогнестійкості, МПа	82,3	99,5	106,4	117,4	89,5	34,1	27,9

У прикладах 1 і 2 використані поліпропіленові (ПП) волокна FIBERMESH 6130, температура плавлення цих волокон 170°C .

У прикладі 3 використані волокна полівинільного спирту (ПВС) KURARAY RMS 182 з температурою плавлення 220°C .

У прикладах 4 і 5 використані поліпропіленові волокна FIBRIN 623; у Франції цей продукт постачається фірмою CHRYSO SA.

У прикладах 6 і 7 використані волокна KURARAY RF 350.

Одержані результати показують, що волокна за прикладом 1 (поліпропілен, $l=19$ мм) забезпечують задовільну вогнестійкість при вмісті 2%. Навпаки, реологія суміші дуже незадовільна (розпливання при 20 ударах 140 мм). При зменшенню вмісті (1,4%) реологія помітно покращується (розпливання 160 мм), однак вогнестійкість значно погіршується: спостерігаються великі тріщини та розшарування.

При використанні органічних волокон за прикладом 3 (полівинільний спирт, $l=6$ мм) при вмісті 0,7% реологія залишається задовільною (розпливання 160 мм) при прийнятній вогнестійкості (розшарування не спостерігається).

Найкращі результати досягаються при використанні волокон за прикладами 4 і 5 (поліпропілен, $l=6$ мм). При зниженому вмісті (0,5%) реологічні характеристики відмінні (розпливання 200 мм), а вогнестійкість добра. Значення механічних характеристик (міцності на стиск і згин) підвищені.

Бетони за прикладами 6 і 7, які містять тільки органічні волокна, мають добре значення розпливання; однак, хоча ці бетони й не вибухають при випробуванні на вогнестійкість, їх механічні властивості значно погіршуються після випробування вогнестійкості.

Друга серія випробувань

З бетону, виготовленого за прикладом 4, відливали різні елементи без арматури. Виготовлено такі елементи:

- плити розмірами $400 \times 300 \times 25$ мм,

- колони розмірами $300 \times 300 \times 700$ мм або $200 \times 200 \times 900$ мм,

- двотаврові балки з вузькими полицями розмірами $2100 \times 150 \times 240$ мм з товщиною стінки 50 мм.

Певні з цих елементів піддавали термічній обробці, в таких же умовах, як зразки першої серії випробувань (48 год. при 90°C та відносній вологості 100%). Потім усі елементи, як оброблені, так і необроблені, піддавали дії вогню згідно з нормою EN 1365-2 від 18.02.99 протягом 2 год (тобто температура вогню досягала приблизно 1050°C).

При випробуваннях одержано такі результати:

- плити, як термічно оброблені, так і не оброблені, при нагріванні тільки нижньої поверхні та поперечному навантаженні 42 даН посередині їх довжини не показали ознак руйнування;

- колони при рівномірному нагріванні не показали ознак розшарування після випробування вогнестійкості;

- балка, яка пройшла термічну обробку, при рівномірному нагріванні не показала ознак розшарування після випробування вогнестійкості.

З бетону за прикладом 4 було відлито колони перерізом 20×20 см і висотою 90 см.

Після термічної обробки (48 год. при 90°C та відносній вологості 100%) дві колони піддавали стискальному зусиллю 2000 кН (тобто 43,6% величини, яку мав би витримати елемент) при ексцентриситетності 14 мм.

Ці зразки піддавали дії вогню згідно з нормою EN 1365-2 від 18.02.99. Одна з колон виявилася здатною витримувати навантаження протягом 89 хв., а друга — протягом 82 хв. (що відповідає температурі вогню приблизно 1000°C). Перед руйнуванням спостерігалось незначне розшарування.