



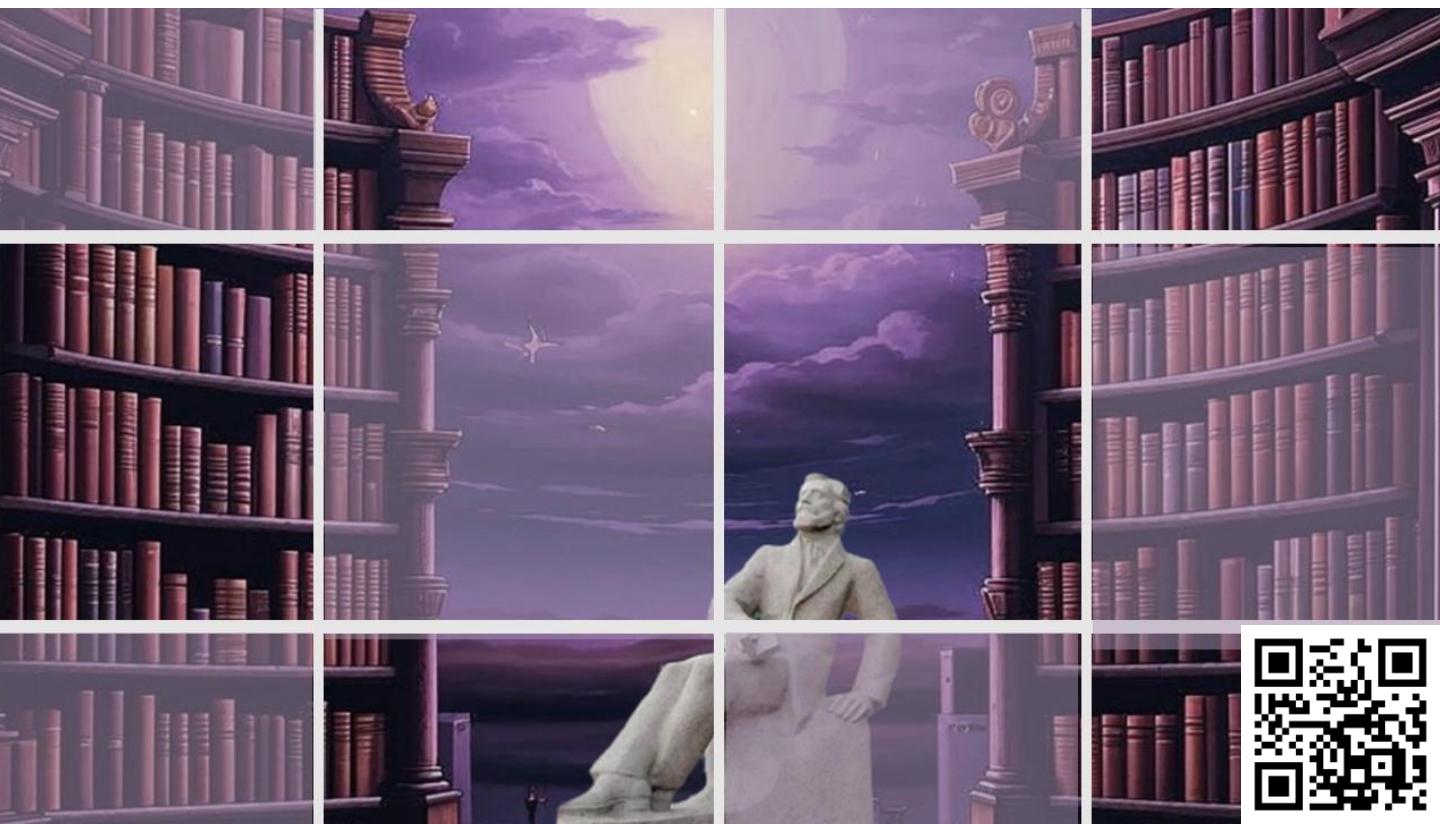
eISSN 2311-2468
Том 2, № S2. 2014
Vol. 2, no. S2. 2014

электронное периодическое издание
для студентов и аспирантов

Огарёв-онлайн

Ogarev-online

<https://journal.mrsu.ru>



ЛАНКИНА Ю. А., МИТРОШИН И. А., САРАЙКИН А. С.
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ТЕХНИЧЕСКОГО
СОСТОЯНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Аннотация. В статье проанализированы основные методы диагностики технического состояния строительных конструкций. На примере железобетонных строительных конструкций проведен сравнительный анализ различных методов для определения количественных характеристик технического состояния конструкций.

Ключевые слова: диагностика строительных конструкций, железобетонные строительные конструкции, класс бетона, механические методы неразрушающего контроля, методы локального разрушения.

LANKINA YU.A., MITROSHIN I. A., SARAYKIN A. S.
MODERN DIAGNOSTICS OF TECHNICAL CONDITION
OF BUILDING STRUCTURES

Abstract. The article analyzes the main methods of diagnostics of technical condition of building structures. By testing reinforced concrete building structures, the authors carried out a comparative analysis of different methods of determining the quantitative characteristics of technical condition of building structures.

Keywords: diagnostics of building structures, reinforced concrete building structures, concrete class, mechanical methods of nondestructive testing, methods of local destruction.

В настоящее время в связи с растущим числом зданий старой постройки особенно актуальной является проблема диагностики технического состояния строительных конструкций. Под диагностикой технического состояния строительных конструкций понимают установление и изучение признаков, характеризующих состояние строительных конструкций зданий и сооружений для определения возможных отклонений и предотвращения нарушений нормального режима их эксплуатации. Основной целью диагностики строительных конструкций является определение их действительного технического состояния, их способность воспринимать действующие в данный период расчетные нагрузки и обеспечивать нормальную эксплуатацию здания. При диагностике выявляют дефекты конструкций, отклонения от проекта и от действующих в настоящее время норм и технических условий, а также уточняют действительную работу конструкций на реальные нагрузки. Зафиксированная картина дефектов и повреждений (например: в железобетонных и каменных конструкциях – схема образования и развития трещин; в деревянных – места биоповреждений; в металлических – участки коррозионных

повреждений) может позволить выявить причины их происхождения и быть достаточной для оценки состояния конструкций и составления заключения [1].

В практике проведения диагностики технического состояния строительных конструкций существует множество методов оценки дефектов и повреждений конструкций (например, вследствие силовых, коррозионных, температурных или иных воздействий, в том числе неравномерных просадок фундаментов), которые могут снизить прочностные и деформационные характеристики конструкций и ухудшить эксплуатационное состояние здания в целом. Однако не все эти методы могут дать объективную оценку количественную и качественную оценку степени поврежденности и дефектности строительных конструкций.

Для монолитных железобетонных строительных конструкций одним из основных показателей качества является класс бетона, который определяется пределом прочности на сжатие. Согласно СП 63.13330.2012 «Бетонные и железобетонные конструкции», железобетонные строительные конструкции с требуемой надежностью должны быть обеспечены от возникновения всех видов предельных состояний расчетом, выбором материалов, назначением размеров и конструированием. Единственной характеристикой тяжелого бетона, используемой в расчетах всех железобетонных конструкций по всем группам предельного состояния, является прочность на сжатие. Таким образом, данная характеристика является основной при диагностике технического состояния любой монолитной железобетонной конструкции.

Для определения класса бетона в монолитных железобетонных строительных конструкциях используют различные методы, в том числе: механические методы неразрушающего контроля по ГОСТ 22690, ультразвуковые методы по ГОСТ 17624. Каждый из существующих методов имеет определенную область применения, свои достоинства и недостатки, требует использования простого устройства или сложного электронного прибора.

При проведении диагностики технического состояния строительных конструкций наиболее распространенными методами определения класса бетона являются механические методы неразрушающего контроля, к которым относятся склерометрический метод или метод пластических деформаций, метод упругого отскока, метод ударного импульса и др. Неразрушающие методы предусматривают такое воздействие на конструкцию, которое не отражается на ее эксплуатационной способности. В зависимости от применяемого метода, косвенными характеристиками прочности являются: значение отскока бойка от поверхности бетона (или прижатого к ней ударника), параметр ударного импульса, энергия удара, размеры отпечатка на бетоне (диаметр, глубина и т. п.) или соотношение диаметров

отпечатков на бетоне и стандартном образце при ударе индентора или вдавливании индентора в поверхность бетона [2].

Все вышеуказанные методы достаточно часто применяются при проведении диагностики технического состояния строительных конструкций, однако все они не дают объективной оценки прочности бетона всей конструкции в целом, а только лишь характеристику прочности поверхностного слоя бетона монолитной железобетонной конструкции. Кроме того, методы неразрушающего контроля прочности бетона могут дать объективные и точные результаты с невысокой погрешностью лишь в том случае, если были использованы тарировочные кривые, для построения которых использовались образцы с одинаковыми показателями бетона исследуемой конструкции (состав, технология изготовления, характеристики использованного сырья, условия твердения и т.д.), что в практике диагностики зданий, построенных задолго до проведения обследования, не представляется возможным.

Более применимыми в этом плане являются методы локального разрушения, которые основаны на исследовании бетона на определенном участке конструкции. К таким методам относятся [3]:

- метод отрыва со скальванием (определение усилия, необходимого для вырывания анкерного стержня от прочности бетона);
- метод скальвания ребра (определение усилия, необходимого для скальвания угла в конструкции на определенной длине);
- огнестрельный метод (определение объема разрушенного бетона при соударении о него пули при стрельбе из пистолета).

Одним из самых объективных из перечисленных методов является метод отрыва со скальванием, который является единственным методом контроля прочности (из методов локального разрушения), для которого в стандартах прописаны градуировочные зависимости. Метод отрыва со скальванием характеризуется наибольшей точностью, к тому же не требует обязательного наличия ровной поверхности бетона испытуемой строительной конструкции. Согласно ГОСТ 22690-88 прочность бетона определяют по предварительно установленным градировочным зависимостям между прочностью бетонных образцов по ГОСТ 10180 и косвенным характеристикам прочности.

Для метода отрыва со скальванием согласно ГОСТ 22690 такой косвенной характеристикой является значение усилия местного разрушения бетона при вырыве из него анкерного устройства. Метод отрыва со скальванием основан на использовании зависимости величины усилия, необходимого для выдергивания из бетона анкерного стержня, от прочности этого бетона:

$$R_c = f(P), \quad (1)$$

где P – усилие, при котором вырывается анкерный стержень, кН или кгс;

f – аналитическая зависимость усилия от прочности бетона.

Кроме того, в настоящее время существуют электронные приборы для определения прочности бетона методом отрыва со скальванием, которые позволяют определять не только косвенную характеристику, но и непосредственно прочность бетона.

Внешний вид прибора «ОНИКС-ОС» для определения прочности бетона методом отрыва со скальванием приведен на рис. 1. Электронный блок прибора автоматически отслеживает процесс нагружения и запоминает экстремальные точки этого процесса. Преобразование усилия вырыва в прочность производится по заложенным внутри электронного блока прибора градироочным кривым в зависимости от вида материала, условий его твердения, крупности заполнителя и ожидаемого класса прочности. Все это значительно сокращает время проведения исследования и упрощает процесс диагностики железобетонных конструкций. При этом, при оформлении результатов отпадает необходимость указания косвенной характеристики прочности и поправочных коэффициентов. В протоколе испытаний указываются показания прибора при измерении прочности бетона в МПа, а также среднее значение прочности бетона на участке в МПа, что позволяет объективно оценить результаты диагностики без специальной подготовки.



Рис. 1. Внешний вид прибора «ОНИКС-ОС»

В процессе проведения сравнительных экспериментальных исследований была проведена диагностика технического состояния железобетонной конструкции фундамента башни связи. Основной задачей данного исследования было определение фактического

класса бетона с целью дальнейшего использования этих данных при выполнении поверочного расчета фундамента при действии нагрузок от дополнительного оборудования.

При проведении экспертного исследования для обеспечения доступа экспертов к обследуемому бетону была произведены откопка фундаментов и зачистка верхнего слоя бетона. Измерение прочности бетона в фундаменте производили двумя методами: методом отрыва со скальванием при помощи электронного прибора «ОНИКС-ОС» и методом ударного импульса с помощью электронного прибора «ИПС-МГ 4.01» по ГОСТ 22690 «Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля».

При исследовании прочности бетона методом отрыва со скальванием использовалось анкерное устройство $\varnothing 16 \times 35$ мм, входящее в основной комплект прибора «ОНИКС-ОС». Установка анкерного устройства производилась на глубину 30 мм, глубина отрыва для всех мест испытаний составляла 30 мм, т.к. конструкция прибора исключает проскальзывание анкера, что стабилизирует глубину отрыва. Методом ударного импульса класс бетона определяли в конструкции монолитного фундамента на расстоянии 40 см от верха фундамента. В качестве тарировочной кривой использовались зависимости, построенные в процессе контроля качества бетона при строительстве фундамента башни связи.

Для определения класса бетона использовалось среднее значение предела прочности бетона на сжатие на участке, получаемое путем измерения прочности в пяти местах. Места для определения предела прочности на сжатие выбирались путем изучения проектной документации и визуального осмотра монолитного фундамента.

Согласно данным проектной и исполнительной документации прочность бетона фундамента башни связи должна соответствовать классу В15. Кроме того, представленный в составе исходных данных технический паспорт на бетон, выданный заводом-изготовителем, подтверждает, что его прочность на сжатие должна соответствовать классу В15.

В результате проведенных экспериментальных исследований на основании протоколов испытания было установлено, что средняя прочность бетона в конструкции монолитного фундамента башни сотовой связи, определенная методом отрыва со скальванием составляет 21,2 МПа, что соответствует классу бетона В15, а средняя прочность, определенная методом ударного импульса, составляет 37,3 МПа, что соответствует классу бетона В25.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что метод ударного импульса в отличие от метода отрыва со скальванием не позволяет дать объективную оценку прочности бетона всей конструкции в целом, а дает только лишь характеристику прочности поверхностного слоя бетона в монолитной железобетонной конструкции. Кроме того, проведенные исследования подтверждают объективность и точность диагностики прочности

бетона методами локального разрушения, в том числе методом отрыва со скальванием и свидетельствуют о том, что данный метод по праву занимает основное место в современной практике диагностики технического состояния строительных конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. СП 13-102-2003. Правила обследования несущих конструкций зданий и сооружений. – М., 2003. – 154 с.
2. Пособие по обследованию строительных конструкций зданий. – М., 2003. – 167 с.
3. Гончаров А. А., Копылов В. Д. Метрология, стандартизация и сертификация. – М., 2006. – 240 с.

КОЧЕТКОВ С. Н., БАЛЫКОВ А. С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Аннотация. В статье рассматриваются результаты влияния модифицированного нанодобавкой поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F на изменение реологических и прочностных характеристик цементных бетонов. Доказана возможность повышения марки бетонных смесей по удобоукладываемости за счет предлагаемого метода модификации без снижения предела прочности при сжатии. Подтверждена возможность снижения расхода дорогостоящего поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F за счет его модификации добавкой АНКУ 2. В зависимости от предъявляемых требований к подвижности бетонных смесей, возможно снижение расхода пластификатора от 19 до 43%, причем наибольшая экономия Melflux 1641 F наблюдается для высокоподвижных смесей марки П5.

Ключевые слова: цементные бетоны, пластификатор, наномодификатор, осадка конуса, предел прочности при сжатии.

KOCHETKOV S. N., BALYKOV A. S.
**THE EFFECTS OF NANOMODIFYING ADDITIVES ON TECHNOLOGICAL
AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF CEMENT CONCRETES**

Abstract. The article presents the study results of the effects of modified nanoadditive polycarboxylate plasticizer Melflux 1641 F on the rheological and strength characteristics of cement concrete. The study showed that the concrete mixture brand could be improved on its workability by means of the proposed modification method without the compressive strength reduction. The study demonstrated a reduction of the expensive polycarboxylate plasticizer Melflux 1641 F consumption due to its modification by the additive ANKU 2. Depending on the requirements to the mobility of concrete mixtures, the consumption of plasticizer could be reduced from 19 to 43%, with the largest savings of Melflux 1641 F observed in mixtures of highly mobile brand P5.

Keywords: cement concrete, plasticizer, nanomodifier, cone slump, compressive strength.

Бетон является наиболее широко распространенным материалом в строительной отрасли и активно используется при возведении зданий и сооружений. В настоящее время невозможно представить себе возведение какого-либо строительного объекта без применения бетона. Объемы производства данного строительного материала являются ярким доказательством его востребованности.

Для возможности реализации сложных проектных решений при возведении современных зданий и сооружений, к технологическим и прочностным характеристикам бетонов, используемых при строительстве, предъявляются жесткие требования. Бетонные смеси должны обладать высокой прочностью, необходимой подвижностью и сохраняемостью достигнутого уровня реологических характеристик в течение требуемого времени, а также достаточно высокой скоростью набора прочности.

Решить проблему улучшения технологических и эксплуатационных показателей бетона возможно путем применения различных модифицирующих добавок, в том числе на основе поликарбоксилатных пластификаторов. Однако использование данного класса модификаторов, обладающих высокой пластифицирующей способностью, приводит к росту себестоимости бетонов и растворов в целом.

Результаты исследований [1–5], проведенных на базе Мордовского государственного университета имени Н. П. Огарева, свидетельствуют о возможности достижения высоких прочностных и реологических характеристик вяжущих цементных бетонов без существенного возрастания себестоимости за счет снижения расхода поликарбоксилатных пластификаторов при модификации их аддуктами нанокластеров углерода (АНКУ, техническое название «Астрален С»). Предлагаемые к использованию в качестве модификаторов водорастворимые соединения углерода, разработанные ЗАО «НТЦ Прикладных Нанотехнологий» (г. Санкт-Петербург), позволяют получать устойчивые водные растворы, что значительно упрощает технологию их введения в состав растворных и бетонных смесей [6; 7].

На основе полученных данных была проведена оптимизация составов цементных вяжущих [2; 3] и выявлен наиболее эффективный модификатор АНКУ 2, что позволило продолжить исследования по разработке составов эффективных цементных бетонов.

При изготовлении бетонных смесей были использованы: портландцемент (ЦЕМ I 42,Б), выпускаемый компанией ОАО «Мордовцемент» (350 кг/м³); высокопрочный диабазовый щебень (1150 кг/м³); речной песок Ичалковского района Республики Мордовия (650 кг/м³); поликарбоксилатный пластификатор Melflux 1641 F и модификатор АНКУ 2. Количество используемых поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F варьировалось в диапазоне от 0 до 0,6% с шагом 0,2% от массы цемента, наномодификатора – от 0 до 6% с шагом 1,5% от массы пластификатора.

В ходе проведенных исследований было изучено влияние добавки АНКУ 2 на изменение удобоукладываемости бетонной смеси (рис. 1а), оцениваемой по величине осадки конуса (ОК). Анализ изолиний изменения осадки конуса подтвердил возможность снижения расхода пластификатора при одновременном улучшении реологических свойств композита

при использовании исследуемой нанодобавки. Наибольший прирост подвижности бетонных смесей по отношению к ненаномодифицированным составам достигается при концентрации пластификатора от 0,26 до 0,47% от массы цемента и содержании модификатора АНКУ 2 от 4,8 до 6% от массы Melflux 1641 F (рис. 1б).

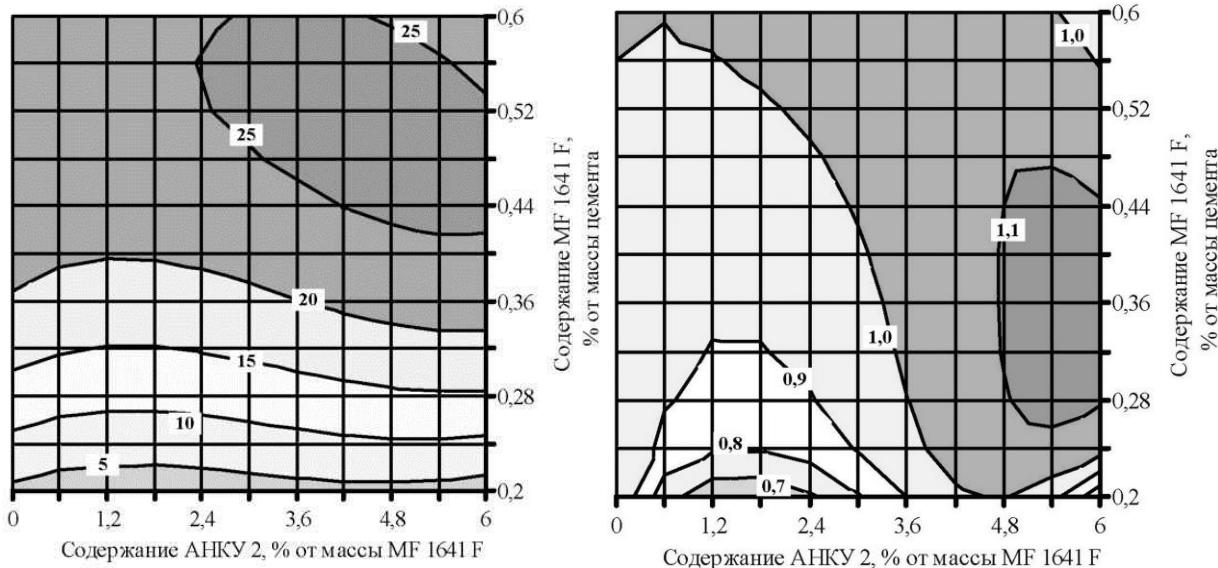


Рис. 1. Изолинии изменения абсолютной (а) и относительной (б) осадки конуса бетонной смеси

В ходе экспериментальных исследований определялся предел прочности бетонных образцов при сжатии в возрасте 28 суток. Установлено, что повышение удобоукладываемости бетонной смеси за счет применения пластификатора Melflux 1641 F, модифицированного АНКУ 2, позволяет получить бетоны с пределом прочности при сжатии, не уступающим значению контрольного немодифицированного состава (состав 1, марка П1).

Учитывая разделение бетонных смесей на 5 марок по удобоукладываемости (П1 – П5), определяемых в зависимости от значений осадки конуса в соответствии с ГОСТ 7473-2010 «Смеси бетонные. Технические условия», по результатам экспериментальных исследований был произведен анализ изменения предела прочности бетона при сжатии для каждой марки бетонной смеси по удобоукладываемости отдельно. Выявлено, что использование модифицированного АНКУ 2 пластификатора Melflux 1641 F позволяет достигать существенного увеличения реологических характеристик без потери прочностных показателей цементных бетонов (рис. 2).

С использованием экспериментально-статистических методов планирования была произведена оптимизация с целью выявления наиболее эффективных концентраций пластификатора Melflux 1641 F и модификатора АНКУ 2 для каждой марки по удобоукладываемости в отдельности (с учетом критериев подвижности и прочности при сжатии). Установлена возможность снижения поликарбоксилатного пластификатора Melflux

1641 F в составах цементных бетонов за счет его модификации АНКУ 2. По результатам проведенной оптимизации построены графики, отражающие наиболее эффективные концентрации пластификатора и нанодобавки (рис. 3–4).

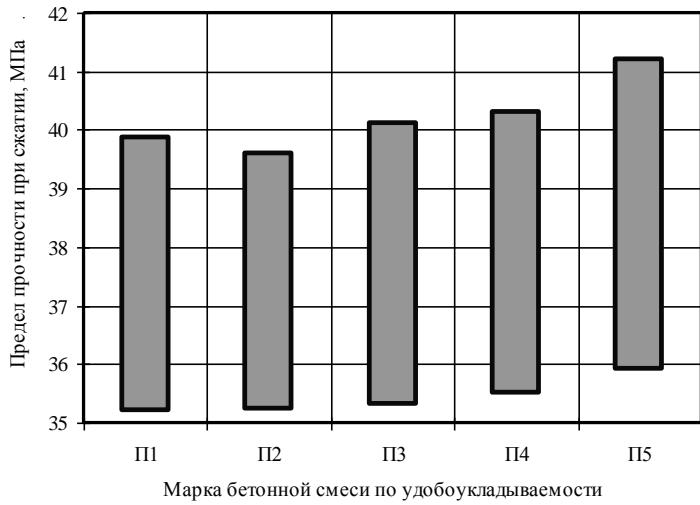


Рис. 2. Изменение диапазона варьирования предела прочности при сжатии цементных бетонов в зависимости от марки смесей по удобоукладываемости.

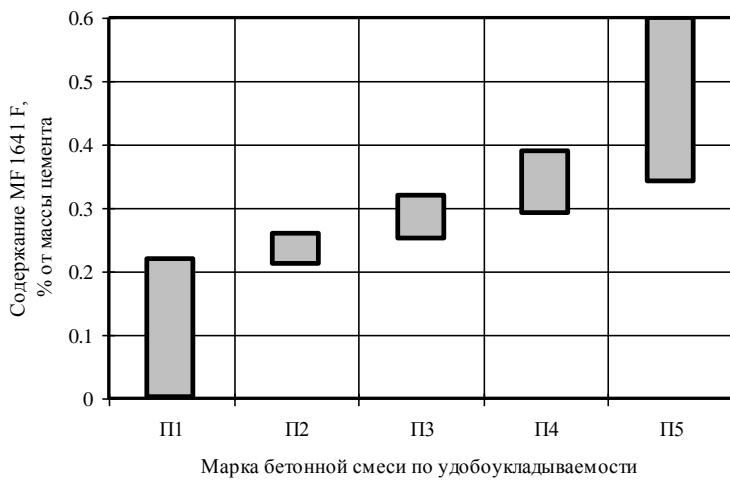


Рис. 3. Оптимальное содержание пластификатора в составе бетонной смеси в зависимости от марки по удобоукладываемости.

Выявлено, что введение в бетонные смеси до 0,22% Melflux 1641 F от массы цемента позволяет получить составы с маркой по удобоукладываемости П1. Повысить марку до П2 возможно при концентрации пластификатора в смеси в диапазоне 0,21–0,26% от массы цемента и АНКУ 2 в широком интервале (от 0 до 5,6% от массы Melflux 1641 F). Подвижность смеси П3 и П4 достигается, соответственно, при содержании поликарбоксилатного пластификатора в количестве 0,25÷ 0,32% и 0,29÷ 0,39% от массы цемента и АНКУ 2 в количестве не менее 3,9% и 4,5% от массы пластификатора. Для повышения марки составов по удобоукладываемости до П5 необходимо введение не менее

0,34% поликарбоксилатного пластификатора при содержании АНКУ 2 более 4,8% от массы Melflux 1641 F (рис. 3–4).

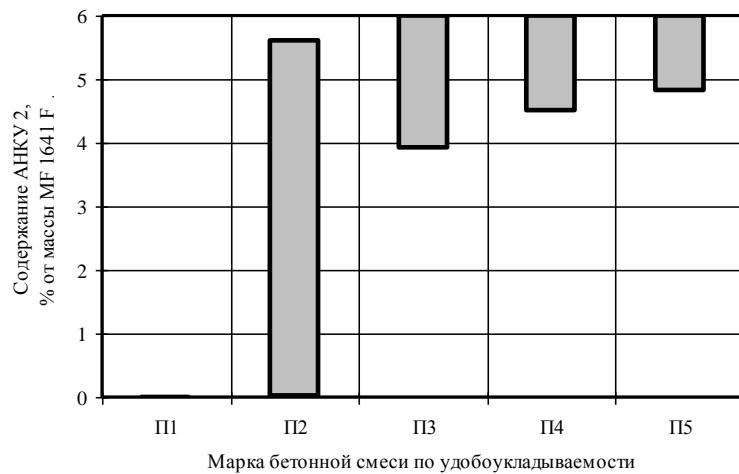


Рис. 4. Оптимальное содержание наномодификатора АНКУ 2 в составе бетонной смеси в зависимости от марки по удобоукладываемости.

Проведенная оптимизация позволила выявить возможность снижения поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F в составах цементных бетонов за счет его модификации АНКУ 2. Выявлено, что в зависимости от предъявляемых требований к подвижности бетонных смесей, возможно снизить расход пластификатора от 19 до 43%, причем наибольшая экономия Melflux 1641 F наблюдается для высокоподвижных смесей марки П5 (с показателем осадки конуса не менее 21 см (рис. 5).

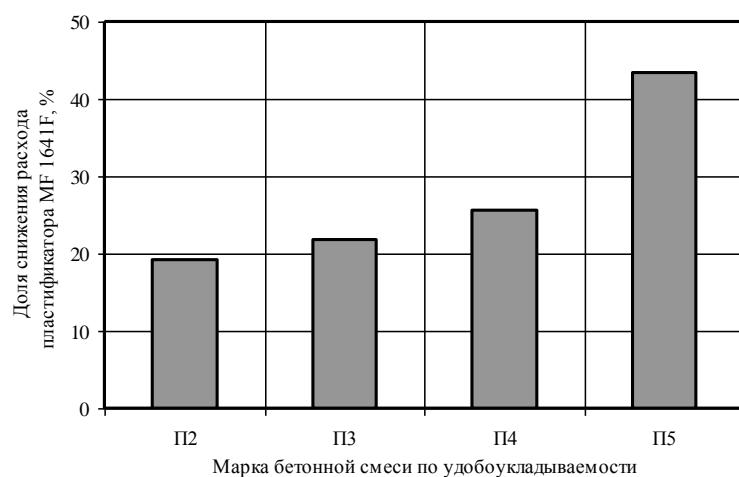


Рис. 5. Доля снижения расхода пластификатора Melflux 1641 F при использовании наномодификатора АНКУ 2 в зависимости от марки бетонной смеси по удобоукладываемости.

Результаты полученных экспериментальных исследований подтвердили эффективность применения модифицированного АНКУ 2 поликарбоксилатного пластификатора Melflux 1641 F при изготовлении бетона. Анализ полученных данных свидетельствует о существенном влиянии исследуемого наномодификатора на реологические свойства бетона.

Доказана возможность повышения марки бетонных смесей по удобоукладываемости за счет предлагаемого метода модификации без снижения предела прочности при сжатии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Низина Т. А., Пономарев А. Н., Кочетков, Козеев А. А. Результаты экспериментальных исследований цементных композитов, модифицированных водорастворимыми аддуктами нанокластеров углерода // Вестник Волжского регионального отделения РААСН. – Вып. 14. – Нижний Новгород: ННГАСУ. – 2011. – С. 117-120.
2. Низина Т. А., Кочетков С. Н. Оптимизация составов наномодифицированных цементных вяжущих // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 1. – С. 35-41.
3. Низина Т. А., Кочетков С. Н., Пономарев А. Н., Козеев А. А. Оценка эффективности влияния наномодификаторов на прочностные и реологические характеристики цементных композитов в зависимости от вида пластифицирующих добавок // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 2. – С. 43-49.
4. Низина Т. А., Балбалин А. В. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 2. – С. 148-153.
5. Nizina T. A., Ponomarev A. N., Kochetkov S. N., Nizin D. R., Kozeev A. A. Analysis of influence nanomodified polycarboxylate plasticizers on strength and rheological characteristics of cementitious composites // Scientific Israel. – Technological Advantages. – 2014. – Vol. 16. – pp. 6-15.
6. Пономарев А. Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // Инженерно-строительный журнал. – СПб, 2009. – № 6(8). – С. 25-33.
7. Пономарев А. Н. Развитие прикладных нанотехнологий в России // Наноиндустрия. – 2012. – № 38. – С. 6-10.

ТЕРЕШКИН И. П., МИРСКИЙ В. А., КОЧЕТКОВ А. А., РУМЯНЦЕВ А. В.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ БЕТОНЫ НА ПЕСКАХ

ВОЕВОДСКИХ И УСКЛЯЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

РЕСПУБЛИКИ МОРДОВИЯ

Аннотация. В данной статье представлены результаты исследований по разработке мелкозернистых бетонов на песках Воеводских и Ускляйского месторождений Республики Мордовия. Показана возможность получения мелкозернистых бетонов класса B20 на основе песков Ускляйского месторождения, что доказывает перспективность данного вида наполнителя при производстве цементных бетонов.

Ключевые слова: мелкозернистые бетоны, пески, цементные бетоны, Воеводское месторождение, Ускляйское месторождение, строительные материалы.

TERESHKIN I. P., MIRSKY V. A., KOCHETKOV A. A., RUMYANTSEV A. V.

**EFFECTIVE FINE CONCRETES ON SANDS OF VOEVODSKOYE
AND USKLYAYSKOYE DEPOSITS OF MORDOVIA REPUBLIC**

Abstract. The article presents the study results of developing fine-grained concretes on the sands of Usklyayskoye and Voyevodskoye deposits of Mordovia Republic. The study demonstrates the process of obtaining B20 class fine-grained concretes based on the sands of Usklyayskoye deposit. Consequently, the filler holds much promise for the cement concrete production.

Keywords: fine-grained concrete, sand, cement concrete, Voyevodskoye sand deposit, Usklyayskoye sand deposit, building material.

Строительная индустрия – важнейший рычаг роста национальной экономики. Развитие инфраструктуры и возведение жилья – приоритетные государственные задачи. В современных условиях строительства с каждым годом потребность в материалах и конструкциях на основе цементного вяжущего возрастает. Сырьевые смеси на цементном вяжущем позволяют получать достаточно широкую линейку товаров: от товарных бетонов и растворов до штучных строительных материалов и изделий (декоративный камень и плитка, стеновые материалы, кровельные (цементно-песчаная черепица)); от отдельных конструкций зданий, образующих его остов (основу), до модульных конструктивных элементов, составляющих здания и сооружения.

В технологии производства цементных бетонов используются строительные пески, причем их качество во многом определяет заявленные эксплуатационные характеристики продукции. По ГОСТ 26633 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые» к пескам для бетонов предъявляются требования по зерновому составу, модулю крупности песка, наличию

примесей и т.д. Не менее важным показателем песка для получения высокоэффективных строительных бетонов является его пустотность; в песках с меньшей пустотностью происходит наиболее компактная упаковка частиц, и, вследствие этого, достигается меньший расход цемента на их обволакивание и раздвижку.

Пески слагают значительную часть геологического разреза Мордовии. Это морские пески юрских, меловых, палеогеновых, четвертичных ледниковых и аллювиальных отложений. Однако их качественные характеристики по некоторым параметрам (модуль крупности, содержание пылеватых и глинистых частиц) не соответствуют действующим ГОСТам, поэтому для использования их в изготовлении высокоэффективных строительных бетонов необходимо обогащение и фракционирование (пески большинства месторождений без обогащения не пригодны для приготовления цементных бетонов).

В данной статье представлены результаты исследований по разработке мелкозернистых бетонов на песках одного из Воеводских месторождений Республики Мордовия, пробы которого содержали до 2,5% пылевидных и глинистых частиц в природном состоянии. По зерновому составу данные пески схожи с песками Ускляйского месторождения на участке № 5. Наличие окислов металлов практически одинаково, т.к. залежи песков формировались в общих геологических условиях и относятся к одному виду с очень близкими характеристиками [1]. В качестве вяжущего использовали портландцемент без минеральных добавок «ЦЕМ I 42,5Б», выпускаемый ОАО «Мордовцемент» (пос. Комсомольский, Республика Мордовия).

Пробы песка Воеводских и Ускляйского месторождений Республики Мордовия были отобраны и испытаны в соответствии с требованиями действующих ГОСТ. Значения величин физических свойств проб песков составили:

- естественная влажность (W) – 4,5%;
- истинная плотность (γ) – 2620 кг/м³;
- насыпная плотность (ρ) – 1420 кг/м³;
- пустотность – 34%.

По содержанию органических примесей пески пригодны для использования в цементных бетонах (жидкость над пробой бесцветна). Зерновой состав песков представлен в таблицах 1 и 2. Модуль крупности песка Воеводского I месторождения составил 2,04; Ускляйского месторождения (участок № 5) – 2,16.

Содержание пылевидных и глинистых частиц в пробах песка Воеводского I месторождения составило не более 1,5%, содержание глины в комках – не более 2,5%. Значительное количество примесей глины определено в пробах песка Ускляйского

месторождения (участок № 5) – 9,8%. По значению модуля крупности пески характеризуются как средние (нижняя граница показателя модуля крупности по ГОСТ 8736), а по полному остатку на сите с сеткой № 063 – как мелкие (верхняя граница показателя остатка на сите по ГОСТ 8736).

Таблица 1

Определение зернового состава песка Воеводского I месторождения

| Наименование остатка | Остатки, % по массе, на ситах | | | | | Проход через сито с сеткой № 016, % по массе |
|----------------------|-------------------------------|------|-------|-------|-------|--|
| | 2,5 | 1,25 | 0,63 | 0,315 | 0,16 | |
| Частный | 0,60 | 3,10 | 24,70 | 47,20 | 20,10 | 4,3 |
| Полный | 0,60 | 3,70 | 28,40 | 75,60 | 95,70 | - |

Таблица 2

Определение зернового состава песка Ускляйского месторождения (участок №5)

| Наименование остатка | Остатки, % по массе, на ситах | | | | | Проход через сито с сеткой № 016, % по массе |
|----------------------|-------------------------------|------|-------|-------|-------|--|
| | 2,5 | 1,25 | 0,63 | 0,315 | 0,16 | |
| Частный | 0,63 | 3,63 | 24,88 | 55,17 | 13,64 | 1,75 |
| Полный | 0,63 | 4,26 | 29,14 | 84,31 | 98,25 | - |

По требованиям действующих норм, мелкие пески позиционируются как не совсем пригодные для применения в производстве цементных бетонов. Пески с содержанием глины более 3% не рекомендованы в качестве мелких заполнителей для цементных бетонов.

Для проведения экспериментальных исследований по разработке эффективных мелкозернистых бетонов на песках Воеводских и Ускляйского месторождений Республики Мордовия изготавливались образцы бетона размером 100×100×100 и 40×40×160 мм. Твердение бетонов происходило в течение 28 суток в нормальных влажностных условиях. С целью улучшения всего комплекса свойств проектируемого мелкозернистого бетона в работе использовали поликарбоксилатный гиперпластификатор «Хидетал ГП-9γ».

Проектирование составов песчаных бетонов заключалось в определении оптимального соотношения между его компонентами, обеспечивающими необходимую жесткость (удобоукладываемость) цементно-песчаной смеси и заданную прочность бетона при наименьшем содержании цемента. Методика подбора состава песчаного бетона основывается на том положении, что жесткость цементно-песчаной смеси и в общем случае прочность песчаного бетона определяется водоцементным отношением и относительным содержанием цементного теста для смеси и цементного камня для бетона в объеме бетона – Кизб. Все минеральные компоненты составов, используемые при изготовлении образцов, находились в воздушно-сухом состоянии. Экспериментальные (расчетные) составы

цементно-песчаной смеси и прочностные характеристики композитов на их основе представлены в таблице 3.

Таблица 3

Составы сырьевых смесей и характеристики композитов на их основе

| Содержание компонентов смеси | Водоцементное отношение | | |
|--|-------------------------|-----------------|-----------------|
| | 0,45 | 0,50 | 0,55 |
| | $K_{изб} = 0,9$ | $K_{изб} = 1,0$ | $K_{изб} = 1,1$ |
| Песок Воеводского I месторождения, кг/м ³ | 1820 | 1820 | 1820 |
| Цемент, кг/м ³ | 356 | 334 | 350 |
| Вода, л/м ³ | 160 | 167 | 192 |
| Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа | 2,78 | 2,71 | 2,26 |
| Предел прочности при сжатии, МПа | 27,3 | 26,8 | 24,3 |

Для определения эффекта от введения гиперпластификатора в цементно-песчаные сырьевые смеси были запроектированы составы с минимальным расходом цемента. Результаты исследований приведены в таблицах 4–5.

Таблица 4

Экспериментальные составы мелкозернистых бетонов

на песках I Воеводского месторождения

| Состав | Состав бетонной смеси на 1 м ³ , кг по массе сухого вещества | | | |
|--------|---|-------------|---------|-----------------|
| | Вяжущее | Заполнитель | Добавка | Вода затворения |
| К1 | 334 | 1820 | — | 167 |
| Д1 | 334 | 1820 | 0,5% | 133,5 |
| Д2 | 334 | 1820 | 1% | 133,5 |

Таблица 5

Свойства экспериментальных мелкозернистых смесей и бетона на их основе

| Наименование состава | В/Ц бетонной смеси | Осадка конуса бетонной смеси, см | Средняя плотность, кг/м ³ | Предел прочности при сжатии, МПа | | Предел прочности на растяжение при изгибе, МПа | |
|----------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------|--|---------|
| | | | | 7 сут. | 28 сут. | 7 сут. | 28 сут. |
| К1 | 0,50 | 4 | 2320 | 18,40 | 26,80 | 1,99 | 2,71 |
| Б1 | 0,40 | 2 | 2370 | 19,86 | 31,78 | 2,13 | 2,89 |
| Б2 | 0,40 | 3 | 2440 | 21,48 | 31,86 | 2,20 | 2,98 |

Анализируя результаты исследований, можно констатировать возможность получения мелкозернистых бетонов класса по прочности до В20 на природных песках Воеводских месторождений Республики Мордовия с содержанием пылевидных и глинистых частиц не более 2,5%. Введение гиперпластификатора «Хидетал ГП-9γ» позволяет снизить водопотребность смесей и повысить класс бетона до В25.

В настоящее время природные запасы песков Воеводских месторождений Республики Мордовия практически выработаны, требуется их переоценка при установлении целесообразности дальнейшего широкого использования в производстве цементных бетонов и растворов. На сегодняшний день многие региональные производители в качестве мелкого заполнителя для цементных бетонов класса В25 и выше используют привозные пески, стоимость которых значительна. Реальность получения высокоэффективных мелкозернистых бетонов на обогащенных (чистых) песках подтверждается результатами исследований, представленными в таблице 6.

Таблица 6

Экспериментальные составы мелкозернистых смесей и свойства бетонов на обогащенном песке Ускляйского месторождения (участок № 5)

| Состав | Состав бетонной смеси на 1 м ³ , кг по массе сухого вещества | | | | Предел прочности при сжатии, МПа | |
|--------|---|-------------|-----------------------|-----------------|----------------------------------|---------|
| | Вяжущее ЦЕМ I 42,5Б | Заполнитель | Добавка Хидетал ГП-9γ | Вода затворения | 7 сут. | 28 сут. |
| Б3 | 334 | 1820 | 0,5% | 116,9 | 27,8 | 34,2 |
| Б4 | 334 | 1820 | 1% | 100,2 | 23,7 | 30,1 |

Если учесть факт отсутствия производства на территории Республики Мордовия крупного заполнителя из высокопрочных изверженных пород, то получение мелкозернистых бетонов классов В20 и выше на обогащенных песках Ускляйского месторождения Республики Мордовия представляется более чем перспективным и экономически привлекательным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терешкин И. П., Мирский В. А. Перспективы разработки высокоэффективных мелкозернистых бетонов на песках Воеводских и Ускляйского месторождений Республики Мордовия // Актуальные вопросы строительства: материалы Двенадцатой междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 247-250.

КАМАЛЯН Р. С., ГРИШЕНКОВ Д. И., ЛАВРЕНТЬЕВ О. В., КУПРИЯШКИНА Л. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

НА НАПОЛНЕННОЕ ЦЕМЕНТНОЕ ВЯЖУЩЕЕ

Аннотация. В работе изучено взаимодействие некоторых карбоновых кислот с наполненным цементным камнем. Проанализированы повреждения строительных материалов на минеральных вяжущих при взаимодействии с агрессивными средами. Показана возможность формирования структуры цементных композиционных материалов путем введения цеолитсодержащих наполнителей.

Ключевые слова: цементный камень, карбоновые кислоты, цеолитсодержащие породы, осадок, структура, кинетические кривые, прочность.

KAMALYAN R. S., GRISHENKOV D. I., LAVRENTEV O.V., KUPRIYASHKINA L. I.

A STUDY OF THE EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON THE FILLED CEMENT PASTE

Abstract. The paper presents a study of some carboxylic acids and filled cement stone interaction. The authors analyze the damages to building materials based on mineral binders in aggressive media. The study shows the formation of the structure of cement composites by introducing zeolite fillers.

Keywords: cement stone, carboxylic acid, zeolite rock, precipitate, structure, kinetic curves, strength.

По данным натурных обследований, анализа проектных материалов, экспертной оценки специалистов установлено, что в различных отраслях народного хозяйства агрессивному воздействию подвергаются от 15 до 75% строительных конструкций, зданий и сооружений. Агрессивным воздействиям (включая грунтовые и атмосферные) подвергаются конструкции не только зданий и сооружений промышленных и сельскохозяйственных предприятий, энергетики и транспорта, но и подземные конструкции жилых и гражданских зданий. В большинстве случаев коррозионные процессы развиваются в результате неблагоприятного воздействия окружающей среды: применения противогололедных реагентов; выделения в атмосферу окислов азота, сернистого и других газов, выбрасываемых двигателями автотранспорта; слива сточных вод и т.д.

Долговечность зданий и сооружений может быть обеспечена посредством применения коррозионностойких конструкций из строительных материалов нового поколения с использованием экономичных заводских технологий. В промышленности строительных материалов все шире используются бетон и железобетон на вяжущем с пониженным содержанием клинкерного фонда [1]. Один из путей – получение материалов на

основе наполненных цементных композиций. В качестве минерального наполнителя предлагается использовать цеолитсодержащие породы. При создании эффективных экономичных материалов и конструкций необходимо учитывать их работу с учетом неблагоприятного воздействия окружающей среды.

В настоящее время широкое применение в производстве строительных материалов находят цеолитсодержащие породы, которые не только экономят 20–30% цемента, но и позволяют улучшить ряд свойств бетонов: повышается коррозионная стойкость, морозостойкость и прочность [2]. В Мордовии имеются большие запасы цеолитсодержащих пород (ЦСП). Дешевизна, высокие адсорбционные и ионообменные свойства делают экономически целесообразным их использование в строительной индустрии [3].

Проблема повреждения строительных конструкций под воздействием агрессивных сред в настоящее время является весьма актуальной. Различные колонии микроорганизмов, поселяясь на поверхности бетона, не только негативно влияют на эстетику помещений или стенных конструкций, но и способствуют разрушению бетона. Продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, являются низкомолекулярные карбоновые кислоты, которые выделяются микроорганизмами в достаточно большом количестве. Они образуют на поверхности бетона кислую «пленку», pH которой зависит от природы кислоты и ее структуры. Взаимодействие карбоновых кислот с бетоном приводит к высвобождению из него ионов кальция, магния, железа и протеканию реакции комплексообразования на поверхности микротрещин бетона, которые постепенно расширяются и углубляются, что постепенно инициирует процесс разрушения поверхности бетона.

Цель настоящего исследования заключалась в комплексном изучении процессов разрушения вяжущего, содержащего в качестве активной минеральной добавки цеолитсодержащие породы. ЦСП Мордовского месторождения отличаются по химическому составу повышенным содержанием оксидов кальция и железа, а по физико-химическим свойствам – повышенным значением пористости. Они относятся к группе наполнителей с основными свойствами, электрический потенциал которых находится в пределах 4,8–5,2 эВ.

Цементные композиты, изготовленные на основе портландцемента М400 и наполненные ЦСП Атяшевского месторождения со степенью наполнения 10, 20 и 30%, дисперсностью 0,315, 0,63 и 1,25 мм. выдерживали в растворах винной, лимонной и щавелевой кислот концентрацией 0,5, 1,0 и 2,0%.

При взаимодействии агрессивной среды и конструкций из бетона и железобетона периодически меняется концентрация кислоты и показатель pH, поэтому установлен вид и характер кинетических зависимостей среды и водородного показателя. Кинетические кривые свидетельствуют, что при контакте цементного камня с винной и лимонной кислотами

происходит заметное снижение тартрат- и цитрат-ионов в течение первых 5–14 суток; в дальнейшем концентрация перечисленных ионов снижается до минимума.

Кинетические кривые pH для винной и лимонной кислот отличаются от кинетического кривого изменения pH щавелевой кислоты. Для винной и лимонной кислот на графиках зависимости pH – τ (сутки) наблюдается монотонное возрастание pH (от 2,5 до 6,5 и от 2,5 до 4,6 соответственно) реакционной смеси (переход в щелочную область). Это объясняется взаимодействием винной и лимонной кислот с цементным камнем и вымыванием из него в водный раствор ионов Ca^{2+} . В растворах с лимонной кислотой pH среды выше, чем в растворах с винной кислотой, что свидетельствует о большей ее активности.

В процессе экспериментальных исследований проводилось наблюдение за изменением окраски раствора и внешнего вида цементного камня. Растворы винной и лимонной кислот окрашивались в желто-зеленый цвет. Углубление окраски происходило по мере увеличения продолжительности контакта «цементный камень – винная кислота», «цементный камень – лимонная кислота» и с увеличением концентрации кислот. На поверхности кубиков в обоих случаях наблюдали появление окрашенной пленки, которая постепенно отслаивалась и переходила в осадок. Можно полагать, что лимонная кислота более активно действует на цементный камень и вымывает ионы Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Винная кислота уступает по активности лимонной, но значение pH среды также повышается и переходит в щелочную область. Окрашивание растворов происходит за счет образования комплексных соединений Fe (III) с кислотами комплексообразователями.

При контакте наполненного цементного камня с щавелевой кислотой не наблюдается значительного снижения концентрации оксалат-ионов. В данном случае не происходило окрашивания растворов, образования пятен на бетоне, выпадения осадка, как с винной и лимонной кислотами; pH среды находится в пределах 1,1–1,7.

Щавелевая кислота отличается от вышерассмотренных кислот тем, что это более сильная кислота ($\text{pK}_{\text{a1}} = 1.25$), что свидетельствует о высокой степени ее диссоциации. При этом образуется большее количество ионов гидроксония, поэтому pH среды ниже, чем в системах с лимонной и винной кислотами. Возможно образование на поверхности бетона защитной «пленки» из соединений кислоты с ионами Ca^{2+} , вымываемыми из бетона, обладающими низкой растворимостью.

Подобные соединения образуются и с винной, и с лимонной кислотой, но, по-видимому, они менее устойчивы в растворах изученных равновесий. Защитная «пленка» из соединений щавелевой кислоты, вероятно, способствует сохранению низкого значения pH на

поверхности бетона, замедлению образования микротрещин, и, возможно, повышению гидроизоляции бетона.

Активная кислотность среды является важным фактором роста и развития грибов, вызывающих биокоррозию. Большинство грибов лучше развивается в слабокислых условиях (рН 5,0–6,0); очень кислая и очень щелочная среды токсичны для большинства грибов. Предельные значения рН, выше и ниже которых рост грибов прекращается, равны соответственно 1,0 и 11,0. В системе «наполненный цементный камень – щавелевая кислота», в пределах изученных концентраций, сохраняется низкое значение рН (1,1–1,7), что не способствует росту грибов.

Цементные композиты, наполненные цеолитсодержащими породами, испытывали на прочность; фильтрат анализировали на содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . По результатам анализа можно сделать вывод, что в фильтратах содержатся в большом количестве ионы Ca^{2+} , а также ионы Fe^{3+} , Al^{3+} . Содержание указанных компонентов в фильтратах зависит от природы карбоновых кислот, их концентрации и степени наполнения композитов цеолитсодержащей породой. Чем больше содержание ЦСП, тем выше содержание Ca^{2+} в фильтрате. При этом содержание ионов Ca^{2+} выше содержания Mg^{2+} , что согласуется с элементным анализом ЦСП. В фильтратах винной кислоты содержание ионов Ca^{2+} выше, чем в лимонной кислоте. Наименьшее количество свободных ионов Ca^{2+} содержится в фильтратах щавелевой кислоты. Al^{3+} в большем количестве найден в фильтратах, где содержится 30% ЦСП в цементном камне, что также соответствует элементному составу ЦСП. При этом большая роль отводится состоянию ЦСП, размеру гранул. Размер гранул способствует адсорбции малорастворимого соединения CaC_2O_4 . Чем меньше размер гранул, тем больше поверхность ЦСП, тем выше адсорбция. Однако, при большом содержании наполнителя (30%), становятся заметными отрицательные стороны ЦСП, ее размокаемость в воде, выделение глинистой составляющей, что ведет к снижению адсорбции, и, как следствие, к снижению прочности бетона.

Методом растровой электронной микроскопии определен элементный состав осадка, который образовался на цементном камне. Результаты анализа свидетельствуют о том, что осадок в большей мере состоит из соединений кальция. При этом содержание CaO зависит от концентрации винной и лимонной кислот. Как правило, содержание CaO увеличивается с повышением степени наполнения ЦСП. Оксид магния обнаружен лишь в нескольких осадках. Осадки содержат также оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Метод гранулометрии позволил нам установить структуру осадков, которая зависит от состава композита, доли ЦСП в нем, а также концентрации кислоты, в которой выдерживался композит.

При сопоставлении массы образующего осадка с прочностью цементных композитов можно сказать, что прочность снижается по мере увеличения массы осадка, образовавшегося на поверхности композита и перешедшего в раствор. В системе «цементный композит – лимонная кислота» осадок состоит из кристаллов труднорастворимого цитрата кальция и имеет форму игл. Это оптимальная форма для кристалла, формирующегося и растущего в пористых телах и средах.

При сопоставлении экспериментальных данных после испытания на сжатие образцов, выдержаных в агрессивной среде, было выявлено, что более высокой прочностью обладают композиты, содержащие 20% наполнения ЦСП с крупностью 0,315 мм. после экспонирования в щавелевой кислоте (рис. 1). Прочность образцов составила 53 МПа. При выдерживании данных материалов в модельных растворах щавелевой кислоты не происходит выпадение осадка, а образуется защитная «пленка», не позволяющая материалу разрушаться. Низкую прочность показали все наполненные композиты, независимо от крупности и степени наполнения, выдержанные в растворах лимонной кислоты, с наибольшим объемом выпавшего осадка.

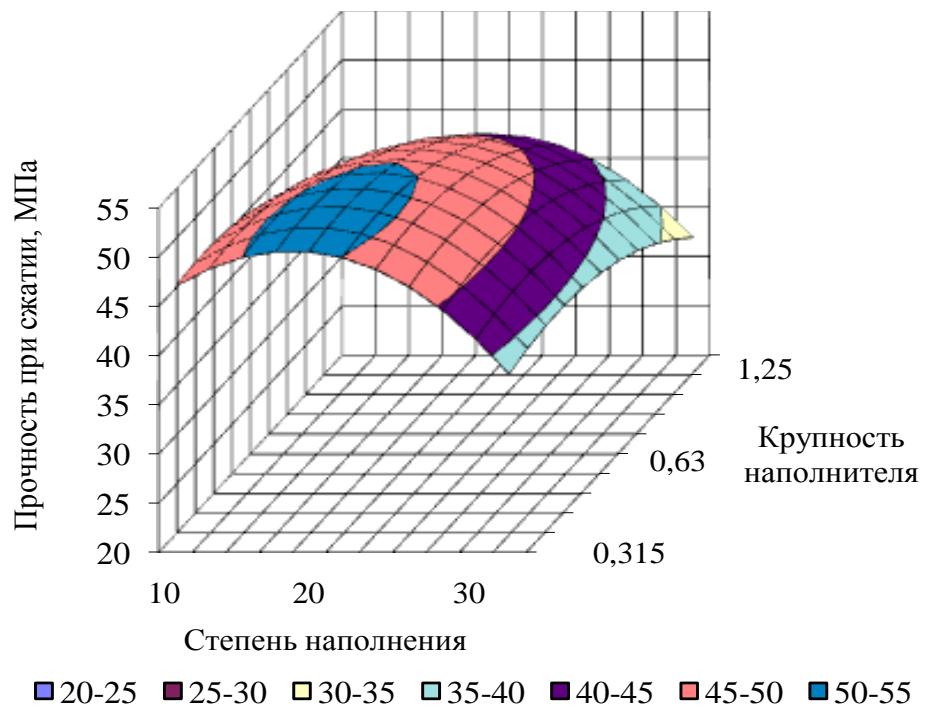


Рис. 1. Влияние степени и крупности наполнителя (цеолитсодержащие породы) на прочность цементных композитов, обработанных щавелевой кислотой

С повышением степени наполнения цементных композитов более чем на 20% и с увеличением крупности наполнителя происходит снижение предела прочности при сжатии для всех составов, выдержанных в карбоновых кислотах. Вероятно, с повышением содержания ЦСП в цементном вяжущем, увеличивается содержание глинистой составляющей, которая снижает адгезию компонентов в системе.

По результатам экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

- цеолитсодержащие породы Атяшевского месторождения можно эффективно применять в качестве наполнителей для цементных бетонов, которые повышают их прочность и химическое сопротивление;
- на основе цеолитсодержащих пород можно создавать растворы и бетоны с избирательной адсорбционной способностью, штукатурные растворы и незапотевающие покрытия, регулирующие влажность и температуру в помещениях;
- содержание ЦСП при изготовлении бетона не должно превышать 10-20% от массы цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selyaev V. P., Neverov V. A., Kupriyashkina L. I., Osipov A. K., Udina O. A. Diatomite Middle Volga. Structure and Properties // Science, Technology and Higher Education: Materials of the II International Research and Practice Conference. – Westwood, Canada. – 2013. – Vol. II. – pp. 218-227.
2. Селяев В. П., Осипов А. К., Куприяшкина Л. И., Волкова С. Н., Епифанова Е. А. Оптимизация составов цементных композиций, наполненных цеолитами // Изв. вузов. Строительство. – 1999. – № 4. – С. 36-39.
3. Селяев В. П., Куприяшкина Л. И., Нураева Г. Р., Козлов П. С. Изменение кинетики твердения наполненных цементных композитов // Изв. вузов. Строительство. – 2010. – № 6. – С. 14-18.

НИЗИН Д. Р., АРТАМОНОВ Д. А., ЧЕРНОВ А. Н., НИЗИНА Т. А.
РЕЗУЛЬТАТЫ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ*

Аннотация. Приведены результаты натурных испытаний эпоксидных композиционных материалов. Выявлены параметры, оказывающие наибольшее воздействие на декоративные характеристики полимерных композитов. Изучено влияние агрессивных факторов на цветовую насыщенность эпоксидных составов.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, климатические факторы, старение полимеров, насыщенность цвета.

NIZIN D. R., ARTAMONOV D. A., CHERNOV A. N., NIZINA T. A.
THE RESULTS OF FIELD TESTS OF POLYMERIC COMPOSITE
MATERIALS BASED ON EPOXY BINDERS

Abstract. The article presents the results of epoxy composites field tests. The study revealed the parameters that have the greatest impact on the decorative characteristics of polymeric composites. The influence of aggressive factors on the color saturation of epoxy resins was also studied.

Keywords: polymeric composite materials, climatic factors, aging of polymers, color saturation.

Одним из существенных недостатков покрытий на основе полимерных связующих является низкая стойкость к действию климатических факторов. Ряд исследований, проведенных в области старения полимеров [1–6], показал, что практически все полимерные материалы обладают низкой стабильностью свойств во времени. Под действием естественных агрессивных сред полимерные материалы стареют – в них протекают процессы деструкции, сопровождающиеся изменением их химической и физической структур. Данный процесс происходит при одновременном действии нескольких факторов: температуры воздуха, относительной влажности, кислорода, загрязняющих веществ и т.д. Сочетание этих факторов существенно зависит от климатической зоны, а их действие носит непостоянный характер в течение длительного времени эксплуатации. Однако их влияние на деструкцию полимера в значительной степени зависит от инициируемых солнечным светом фотохимических превращений. Именно поэтому считается, что преобладающими в процессе старения полимерных покрытий в природных условиях являются фотохимические реакции под действием УФ-составляющей солнечного излучения с длиной волн в интервале 300 \div 400 нм. Свет с меньшей длиной волны практически не доходит до поверхности Земли

вследствие поглощения озоновым слоем, а видимый свет относительно слабо поглощается полимерами и обладает меньшей фотохимической активностью.

Полимерные композиционные материалы, используемые для защиты зданий и сооружений, должны обладать высокими упруго-прочностными характеристиками, достаточной подвижностью, а также стабильностью свойств в процессе эксплуатации. Эпоксидная смола ЭД-20 является одной из наиболее распространенных во множестве отраслей, в том числе и строительной. При этом она обладает достаточно высокой вязкостью, что делает работу с ней чрезвычайно трудоемкой и продолжительной. Для получения более эффективных полимерных составов использовался алифатический разбавитель Этал-1 в количестве 5÷50% от общей массы связующего. Введение Этал-1 позволяет повысить подвижность полимерной системы, сохранив при этом высокие упруго-прочностные свойства. Так, в качестве объекта исследования была выбрана эпоксидная смола Этал-247, многократно превосходящая ЭД-20 по реологическим характеристикам. Из восьми предварительно исследованных составов было выбрано четыре (табл. 1) показавших наилучшие реологические и упруго-прочностные характеристики.

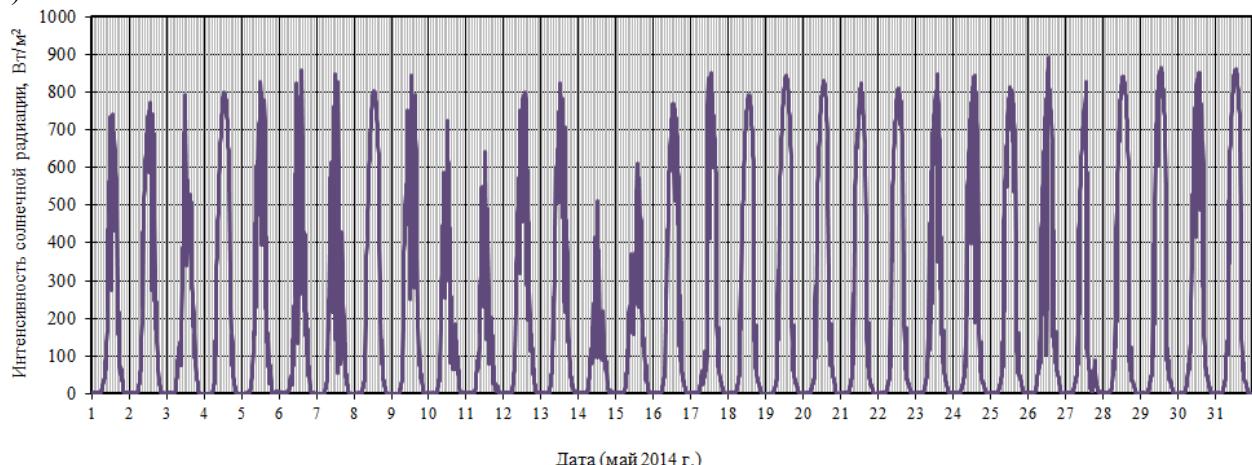
Таблица 1
Составы исследуемых образцов

| Номер состава | Эпоксидное связующее |
|---------------|--------------------------------|
| 1 | ЭД-20 – 100% |
| 2 | ЭД-20 – 90%, разбавитель – 10% |
| 3 | ЭД-20 – 75%, разбавитель – 25% |
| 4 | Этал-247 – 100% |

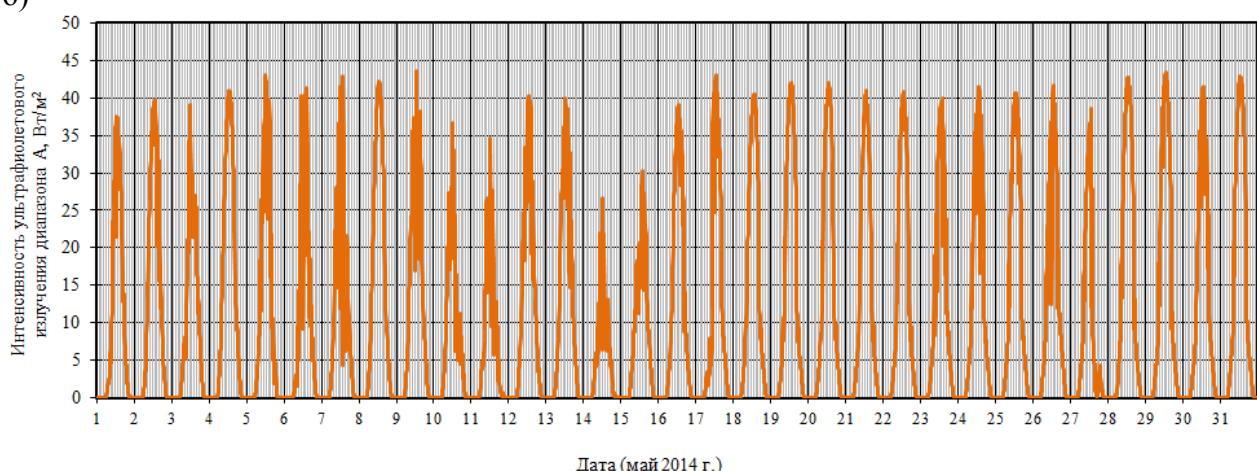
Исследуемые образцы экспонировались на испытательной площадке (сектор натурных испытаний строительных материалов и конструкций эколого-метеорологической лаборатории Мордовского государственного университета им Н. П. Огарева). Высокотехнологическое оборудование, приобретенное в рамках реализации мероприятия 3 «Развитие современной инфраструктуры университета» Программы развития Мордовского государственного университета им Н.П. Огарева на 2010–2019 гг. позволяет получать большой объем количественных данных по параметрам, характеризующих агрессивное воздействие окружающей среды. Газоаналитический и метеорологический комплексы каждые 20 минут автоматически фиксируют концентрации загрязняющих веществ (оксида углерода, озона, диоксида азота, оксида азота, диоксида серы, сероводорода, аммиака) в атмосфере и основные метеорологические параметры (температура, относительная влажность воздуха, атмосферное давление, скорость и направление ветра, осадки). Актинометрический комплекс позволяет измерять суммарную солнечную радиацию, в том числе ультрафиолет-А (315÷400 нм) и ультрафиолет-В (280÷315 нм). В качестве наглядного

примера, иллюстрирующего результаты, получаемые с помощью автоматической станции контроля загрязнения атмосферного воздуха, на рис. 1–3 представлены, соответственно, кривые изменения интенсивности солнечной радиации, ультрафиолетового излучения диапазона А и В, а также их суммарные характеристики за каждые сутки (май 2014 г.) и месяц (с марта по ноябрь) 2014 года.

а)



б)



в)

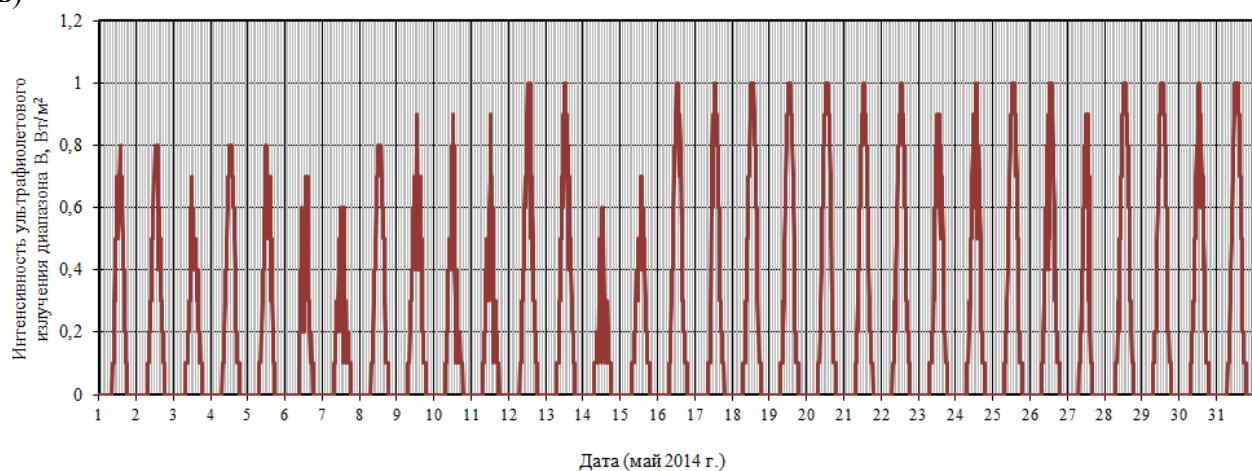


Рис. 1. Изменение интенсивности суммарной солнечной радиации (а), ультрафиолетового излучения диапазона А (б) и В (в) в мае 2014 года.

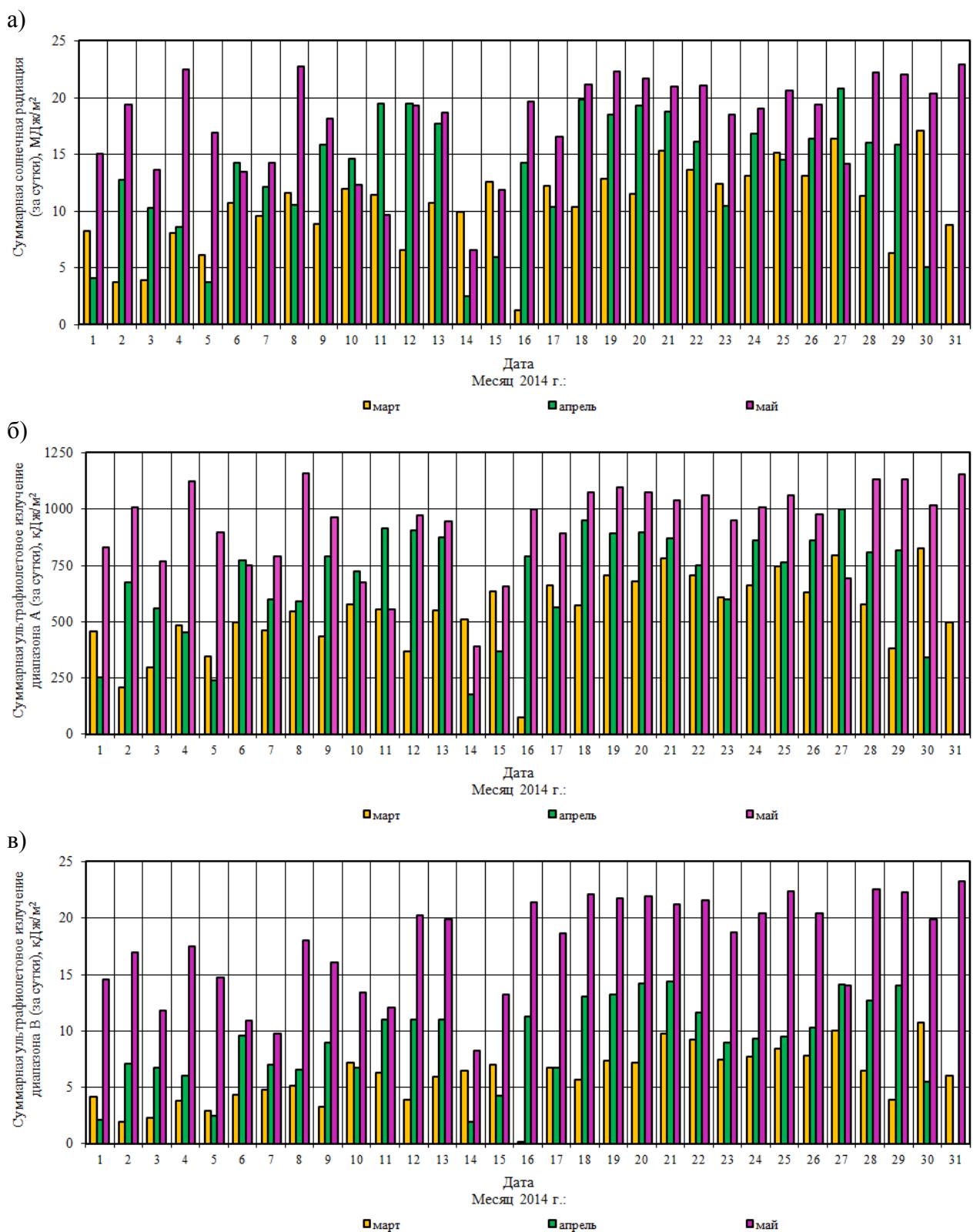


Рис. 2. Изменение суммарной солнечной радиации (а), суммарного ультрафиолетового излучения диапазона А (б) и В (в) за сутки в марте-мае 2014 года.

Известно [3–6], что воздействие УФ-излучения на полимерные композиционные материалы в первую очередь отражается на их декоративных характеристиках. По изменению внешнего вида поверхности полимера можно судить о скорости протекания

процессов деградации под действием агрессивных факторов. Большим подспорьем при проведении научных исследований изменения декоративных характеристик строительных композитов является использование компьютерных методов анализа, основанных на методе прямого сканирования. Использование разработанных программных комплексов для экспресс-оценки структуры композиционных материалов при помощи современных высокоскоростных ЭВМ позволяет исключить множество трудоемких операций и открывает возможность использования данных программных продуктов в самых разнообразных исследовательских целях.

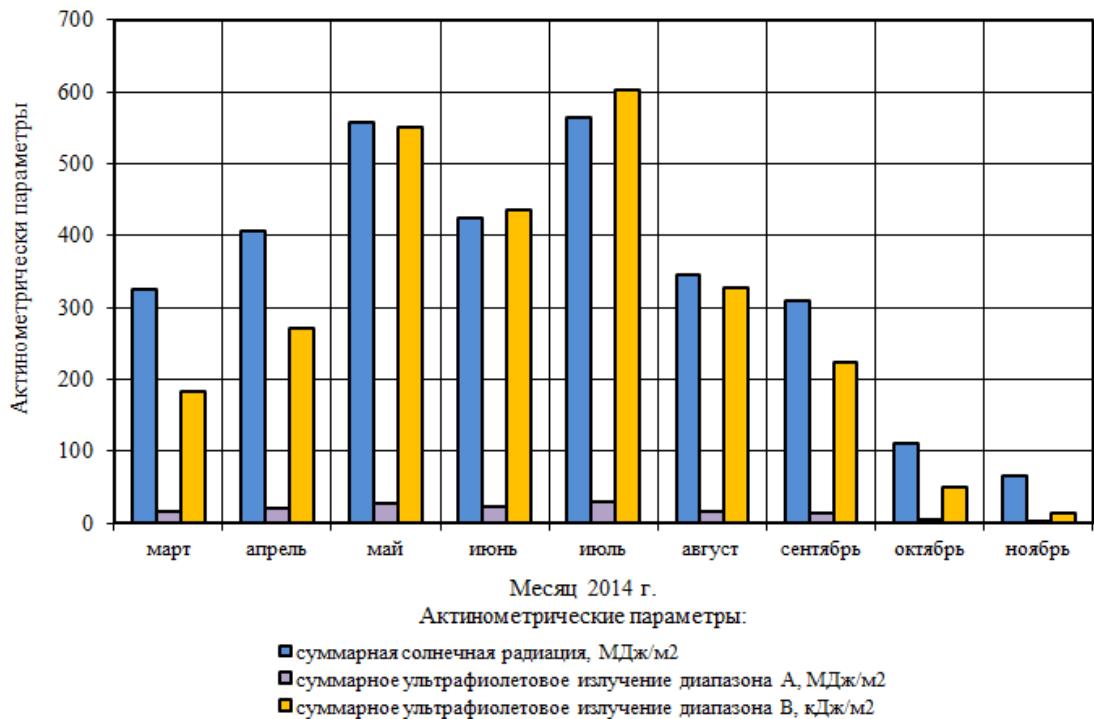


Рис. 3. Суммарные значения актинометрических параметров в марте-ноябре 2014 года.

Анализ изменения декоративных характеристик полимерных композитов, экспонированных в натурных условиях в течение 210 суток (март – сентябрь 2014 года), проводился с использованием программного комплекса «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» [7]. Сканирование исследуемых образцов выполнялось с разрешением 2400 dpi в режиме CMYK формата.

Количественное описание цветового различия по насыщенности выполнялось путем сравнения исследуемого состава с абсолютно белым, имеющим максимальную ($f(X) = 100\%$) плотность распределения при $X = 255$ [7–9]:

$$S_p = \frac{\sum_{i=0}^{255} (255 - X_{pi}) \cdot f(X_{pi})}{255 \cdot 100}, \quad (1)$$

где X_{pi} – уровень цветовой составляющей, изменяющейся от 0 до 255;

$f(X_{ip})$ – плотность распределения.

Цветовая насыщенность покрытия в целом по 4-м цветовым составляющим и яркости определялась по формуле:

$$E_{CMYKH} = \sqrt{S_C^2 + S_M^2 + S_Y^2 + S_K^2 + S_H^2} . \quad (2)$$

где S_C , S_M , S_Y , S_K и S_H – цветовое различие по насыщенности для голубой, пурпурной, желтой, черной составляющих и яркости.

Анализ изменения кривых распределения цветовой насыщенности образцов на основе полимерных связующих, экспонированных в течение 7 месяцев в натурных условиях, показал, что наибольшей стойкостью обладают составы на основе эпоксидной смолы ЭД-20, получаемые при введении разбавителя Этал-1 в количестве 0 и 10% (рис. 5). Для композита с 25%-ным содержанием Этал-1 и состава на основе Этал-247 наблюдается снижение насыщенности цвета уже к 90 суткам экспонирования в натурных условиях.

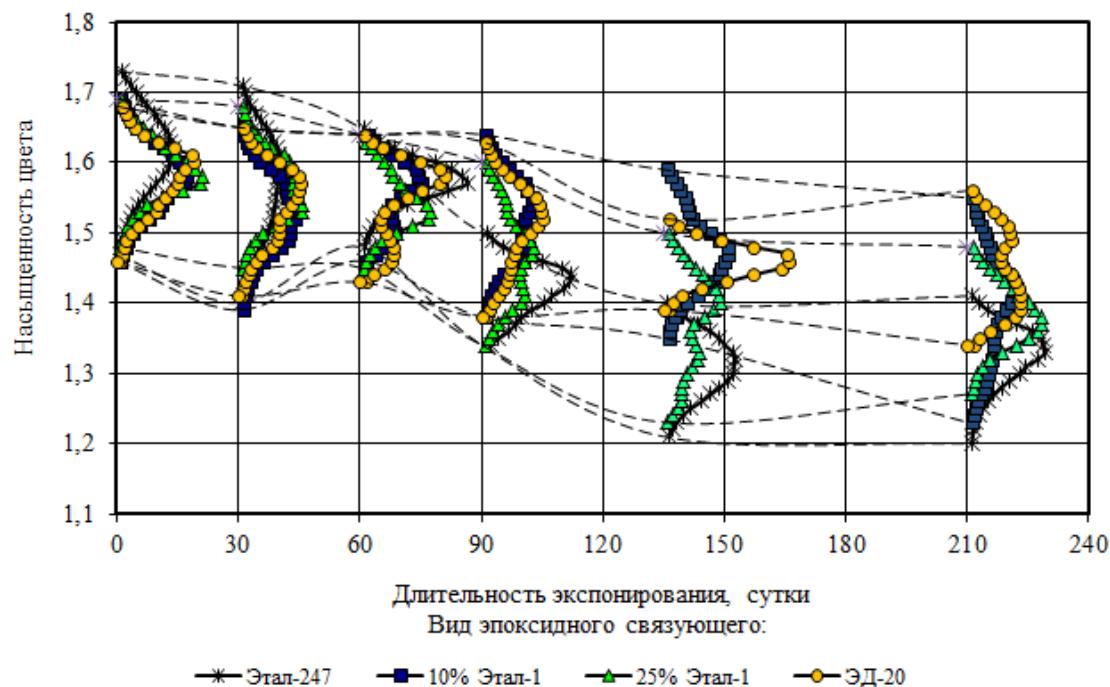


Рис. 5. Изменение насыщенности цвета полимерных покрытий в условиях действия натурных климатических факторов.

Как показал опыт работы эколого-метеорологической ЭМЛ, использование приобретенного оборудования позволяет получать ценную информацию о поведении строительных материалов и изделий в условиях воздействия натурных климатических факторов. Дальнейший анализ параметров, характеризующих агрессивное воздействие климатических факторов, позволит определить степень влияния каждого из них на упруго-прочностные и декоративные показатели полимерных композиционных материалов. Оптимизация составов с учетом агрессивного воздействия метеорологических,

актинометрических параметров и загрязняющих веществ позволит обосновано подойти к выбору составов защитных покрытий, эксплуатируемых в естественных условиях.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов И. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982. – 220 с.
2. Эммануэль Н. М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
3. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 258 с.
4. Селяев В. П., Низина Т. А., Ланкина Ю. А. Оценка изменения декоративных свойств защитных покрытий под действием УФ-облучения // Вестник Мордовского ун-та. – 2008. – № 4. – С. 128-133.
5. Низина Т. А., Зимин А. Н., Селяев В. П., Низин Д. Р. Анализ декоративных характеристик эпоксиуретановых покрытий, работающих в условиях воздействия ультрафиолетового облучения // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 3. – С. 139-144.
6. Низина Т. А., Зимин А. Н., Низин Д. Р. Влияние наполнителей на изменение декоративных характеристик эпоксиуретановых покрытий под действием ультрафиолетового облучения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. Белгород. – 2012. – № 1. – С. 6-10.
7. Селяев В. П., Низина Т. А., Зубанкова Н. О., Ланкина Ю. А. Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006610820 от 28.02.2006 г. в Роспатенте по заявке №2005613472 от 29.12.2005 г.
8. Селяев В. П., Низина Т. А., Зубанкова Н. О. Методика обобщенной оценки декоративных характеристик лакокрасочных покрытий на основе компьютерных технологий // Известия ВУЗов. Строительство. – 2008. – № 6. – С. 40-45.
9. Селяев В. П., Низина Т. А., Егунова Е. А. Метод компьютерного экспресс-анализа декоративных характеристик защитных покрытий // Вестник МГСУ. – 2012. – № 1. – С. 153-158.

СЕЛЯЕВ В. П., АЛИМОВ М. Ф., ШАБАЕВ И. Н.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
И СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ АРМАТУРНЫХ СТЕРЖНЕЙ
МЕТОДОМ ПРОДОЛЬНОГО ИЗГИБА

Аннотация. В данной статье приведены экспериментальные значения механических характеристики и свойств стеклопластиковых арматурных стержней. Изучена работа стержней при действии агрессивных сред и различных температурных режимов. Установлено, что оптимальной длиной для определения механических характеристик стеклопластиковой арматуры методом продольного изгиба являются образцы длиной 210 мм. При повышении температуры арматурный стержень становится более пластичным, модуль упругости и прочность арматуры заметно уменьшаются.

Ключевые слова: стеклопластиковая арматура, метод продольного изгиба, химическое сопротивление.

SELYAEV V. P., ALIMOV M. F., SHABAYEV I. N.
BUCKLING METHOD FOR DETERMINING MECHANICAL
CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF COMPOSITE REBAR

Abstract. This article presents the experimental values of the mechanical characteristics and properties of fiberglass rebars. The authors studied the work of rebars under the action of aggressive media and different temperature regimes. It was found that the optimum length for determining the mechanical properties of fiberglass rebar by using the buckling method are samples of 210 mm. When the temperature increases, rebar becomes more ductile, elastic modulus and strength of reinforcement significantly reduce.

Keywords: fiberglass rebar, buckling method, chemical resistance.

Испытания по определению механических характеристик образцов

На рынке строительных материалов большой популярностью стали пользоваться композитные арматурные стержни. Однако сведения о применении композитной арматуры в бетонных конструкциях, приведенные в технической литературе, недостаточны, либо вызывают сомнения проектировщиков. Поэтому была поставлена задача – экспериментально изучить свойства композитной арматуры при действии агрессивных сред и различных температурных режимов.

Согласно проведенным исследованиям и работам других авторов, традиционные методы по испытанию арматурных стержней не дают полную и объективную информацию о ее механических характеристиках. Наиболее подходящим, на наш взгляд, является метод

продольного изгиба [1]. Сущность данного метода заключается в следующем: шарнирно оперты образец продольно изгибают до полного его разрушения (рис.1–2). По показаниям измерительных приборов определяют механические характеристики образца по формулам (1) – (6).

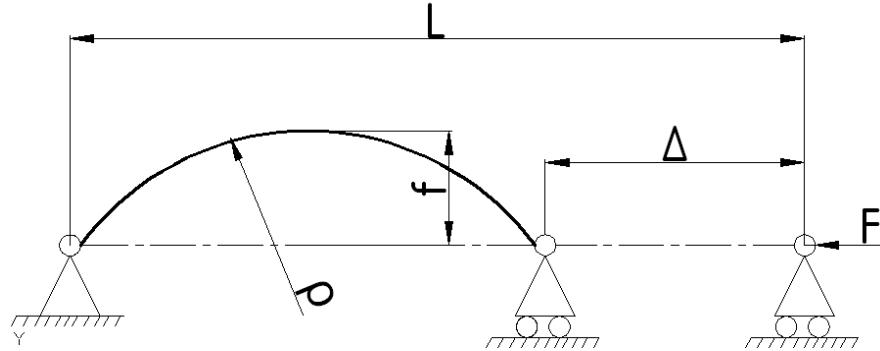


Рис. 1. Схема испытания образцов методом продольного изгиба.



Рис. 2. Характер разрушения арматуры.

Согласно используемому методу, максимальные (краевые) напряжения в сжатоизогнутом стержне определяются по формуле вида:

$$\sigma = \frac{N}{A} \pm \frac{M}{W} = \frac{N}{A} \pm \frac{Nf}{W}. \quad (1)$$

Все остальные значения были определены по формулам:

$$A = \frac{\pi d^2}{4}, \quad (2)$$

$$W = \pi d^3 / 32, \quad (3)$$

$$\rho = \frac{\frac{c^2}{4} + f^2}{2f}, \quad (4)$$

$$f = \sqrt{3 \frac{L^2 - c^2}{16}} = \sqrt{3 \frac{2L\Delta - \Delta^2}{16}}, \quad (5)$$

$$E_1 = \frac{4N(\frac{c^2}{4} + f^2)}{\pi d^3 f} [1 \pm 8 \frac{f}{d}]. \quad (6)$$

Для испытаний были использованы образцы стеклопластиковой арматуры диаметром (d) 6,5 мм и длиной (L) 90, 120, 150, 180, 210, 240 мм.

Диаграмма зависимости изменения усилий F от осевого перемещения Δ испытываемых образцов представлена на рисунке 3. Из графика видно, что для образца характерно три участка нагружения: участок достижения максимальной нагрузки и потери устойчивости, затем площадка стабильного восприятия нагрузки и участок разрушения. Участок начала нагружения характеризуется сравнительно быстрым нарастанием силы сопротивления образца действующей на него внешней силовой нагрузки; при этом образец еще находится в устойчивом состоянии. Рабочий участок графика соответствует состоянию потери устойчивости образца. В пределах этого участка происходит малое изменение силы при значительном взаимном перемещении концов стержня, что соответствует продольному изгибу тонких упругих стержней. Рабочий участок используется в режиме измерение для определения стрелы прогиба и радиуса кривизны напряжено деформированного состояния образца. Участок разрушения образца характеризуется резким или плавным снижением силы сопротивления.

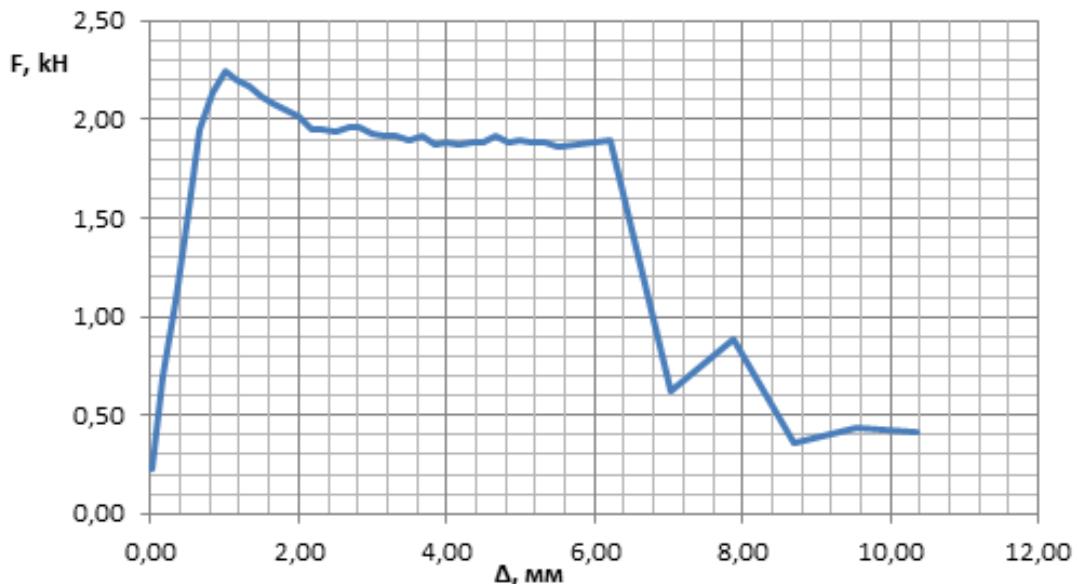


Рис. 3. Диаграмма зависимости изменения усилий F от осевого перемещения Δ .

Результаты испытаний стеклопластиковой арматуры представлены в таблице 1. Наиболее оптимальной длиной для определения механических характеристик стеклопластиковой арматуры методом продольного изгиба являются образцы длиной 210 мм с наименьшей дисперсией выборки.

Таблица 1

Результаты испытаний образцов методом продольного изгиба арматуры диаметром 6,5 мм

| № | L, мм | Δ , мм | F, кН | f, мм | ρ , мм | σ , МПа | E, МПа |
|---|-------|---------------|-------|--------|-------------|----------------|--------|
| 1 | 90 | 1,68 | 5,72 | 7,796 | 104,971 | 1828,5 | 63982 |
| 2 | 120 | 3,34 | 3,42 | 12,586 | 112,791 | 1701,4 | 63968 |
| 3 | 150 | 4,5 | 2,02 | 16,37 | 130,77 | 1291,8 | 58724 |
| 4 | 180 | 10,5 | 1,3 | 27,134 | 116,891 | 1353,37 | 52732 |
| 5 | 210 | 17,06 | 1,05 | 37,412 | 118,036 | 1493,66 | 58768 |

Испытания по определению химического сопротивления

Химическое сопротивление – это способность материалов и конструкций в определенных пределах времени воспринимать воздействия агрессивных сред, обеспечивать нормативные эксплуатационные качества [2]. В данном эксперименте химическое сопротивление было определено по изменению массы в процессе действия агрессивной среды. Этот метод получил отражение во многих опубликованных материалах [3; 4].

Стеклопластиковые композитные стержни были выдержаны в щелочной среде раствора NaOH с водородным показателем pH = 12. Арматура выдерживалась при температурах 60 и 100 °C в течение 8 часов. Результаты испытаний представлены на рисунках 4 и 5.

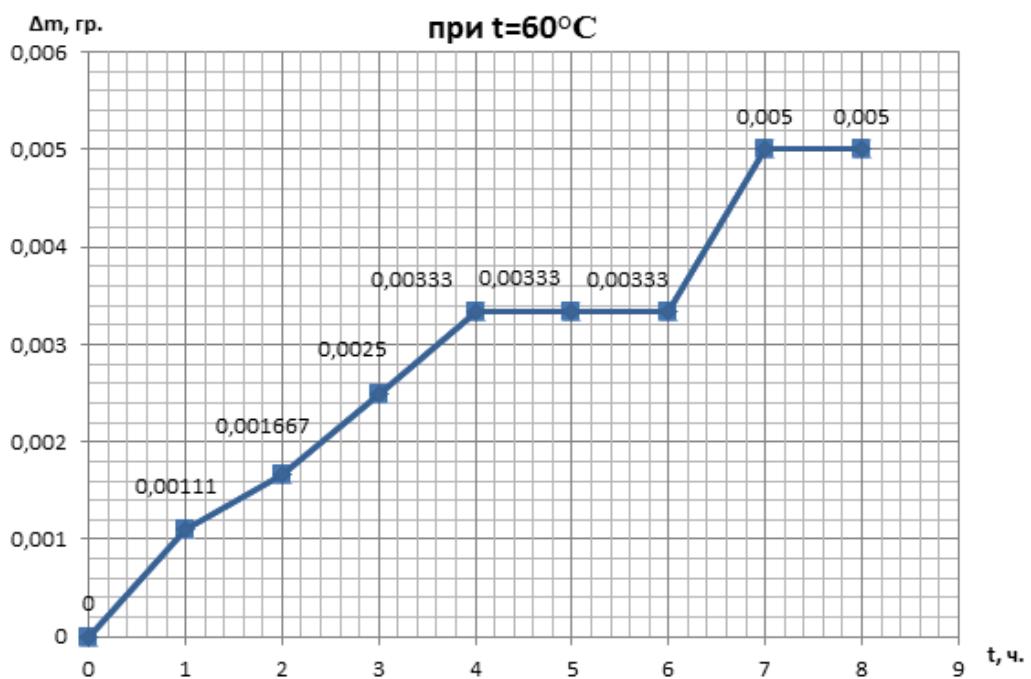


Рис. 4. Кинетика сорбции композитной арматуры в растворе NaOH с pH = 12 при t = 60 °C.

Из результатов следует, что с увеличением температуры скорость диффузии заметно увеличивается и образец набирает массу более стремительно. Максимальное изменение массы

после 8 часов выдержки для образцов при $t = 60^{\circ}\text{C}$ составляет 0,005 гр., при $t = 100^{\circ}\text{C} - 0,01$ гр.

Работа арматурных стержней при повышенных температурах

Большинство железобетонных изделий изготавливается в заводских условиях с применением тепловой обработки при температуре до $60\text{-}80^{\circ}\text{C}$. Поэтому нами была поставлена задача экспериментальным путем выявить, как температура, близкая к тепловой обработке железобетонных изделий, влияет на прочностные характеристики стеклопластиковой арматуры. Испытание проводилось на прессе 13 DP/401 с климатической камерой методом продольного изгиба. Главными искомыми сравнительными механическими характеристиками был выбран модуль упругости и прочность стеклопластиковой арматуры. Результаты эксперимента приведены в таблице 2 и рисунке 6.

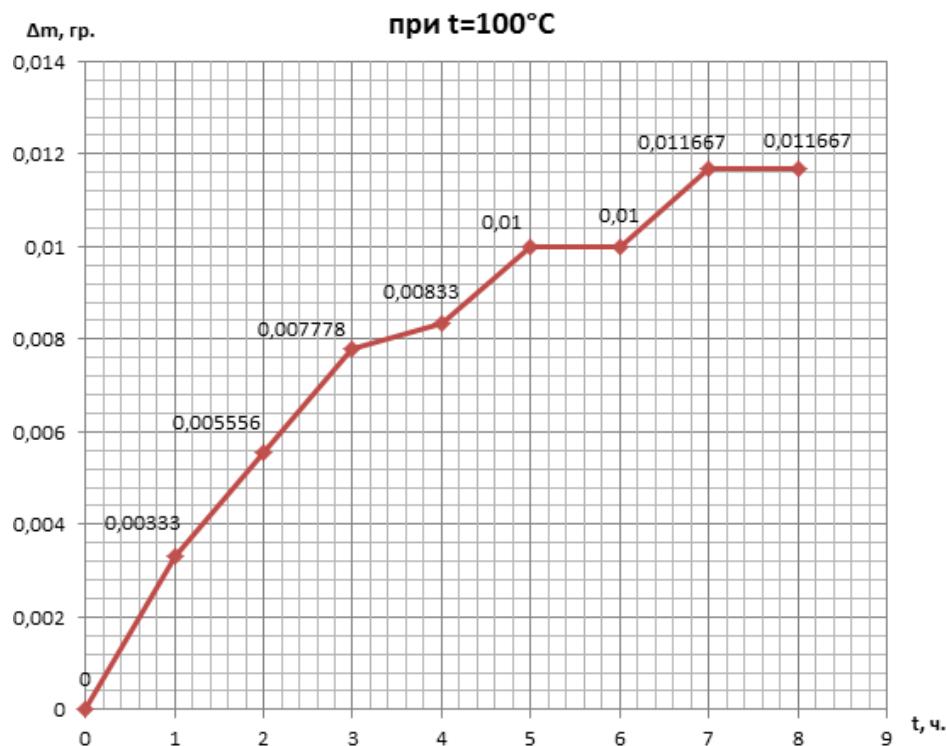


Рис. 5. Кинетика сорбции композитной арматуры в растворе NaOH с $\text{pH} = 12$ при $t = 100^{\circ}\text{C}$.

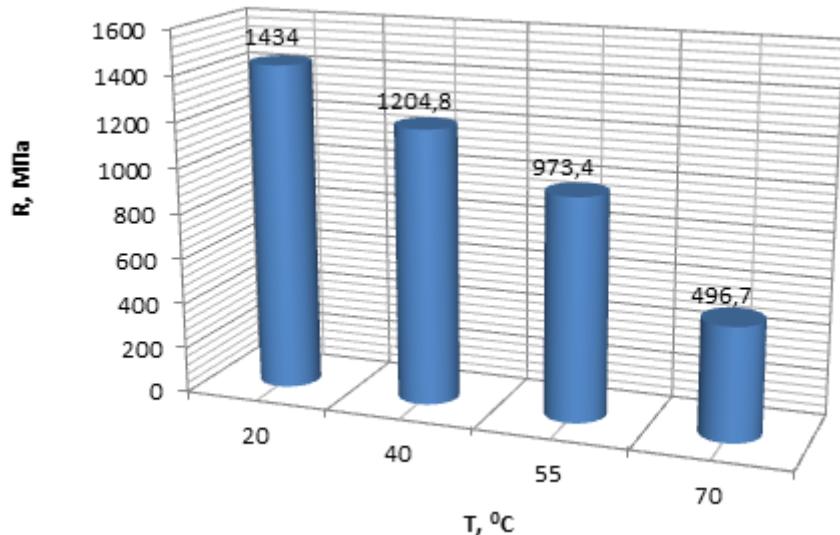


Рис. 6. Гистограмма зависимости прочности от температуры стеклопластиковой арматуры.

Согласно полученным результатам, при увеличении температуры арматурный стержень становится более пластичным, модуль упругости и прочность арматуры заметно уменьшается.

Таблица 2
Экспериментальные значения модуля упругости для цилиндрических стержней
диаметром 6,5 мм и длиной L = 150 мм из стекловолокнистых композитов
при температуре 40, 55, 70 °C.

| № | E, МПа | | |
|---|--------|-------|-------|
| | 40 °C | 55 °C | 70 °C |
| 1 | 65520 | 62752 | - |
| 2 | 58665 | 65056 | 37415 |
| 3 | 63618 | 58623 | 37475 |
| 4 | 64527 | 67954 | 40810 |
| 5 | 67317 | 60422 | 38224 |
| 6 | 62323 | 63448 | 31976 |

| Статистическая обработка результатов | | | |
|--------------------------------------|---------|----------|----------|
| Температура, °C | 40 °C | 55 °C | 70 °C |
| Среднее, МПа | 63611,7 | 63042 | 37180 |
| Стандартная ошибка | 1215,5 | 1351,8 | 1440,3 |
| Медиана | 64072,5 | 63100 | 37475 |
| Стандартное отклонение | 2977,4 | 3311,3 | 3220,6 |
| Дисперсия выборки | 8864856 | 10964967 | 10372676 |
| Эксцесс | 1,03 | -0,27 | 2,5 |
| Асимметричность | -0,8 | 0,2 | -1,1 |
| Коэффициент вариации, % | 4,6 | 5,3 | 8,6 |

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Для образцов композитной арматуры при разрушении наблюдается три участка нагружения. Первый участок до максимальной нагрузки и потери устойчивости, затем площадка стабильного восприятия нагрузки и участок разрушения;
2. С увеличением температуры скорость диффузии заметно увеличивается;
3. При повышении температуры арматурный стержень становится более пластичным, модуль упругости и прочность арматуры заметно уменьшаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савин В. Ф. Волков Ю. П., Гаврилов В. В., Блазнов А. Н., Рудольф А.Я. Метод определения механических характеристик композиционных материалов продольным изгибом // Сборник докладов IX международной научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон – 2012». – 2012. – часть II. – С. 233-243.
2. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.
3. Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
4. Селяев В. П., Соломатов В. И., Ошкина Л. М. Химическое сопротивление наполненных цементных композитов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 152 с.

СЕЛЯЕВ В. П., НЕВЕРОВ В. А., МАШТАЕВ О. Г., КИСЕЛЕВ Н. Н.
ВАКУУМНЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ПАНЕЛИ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА

Аннотация. Проведен сравнительный анализ порошка аморфного микрокремнезема, полученного из Атемарского диатомита, с порошком-наполнителем зарубежного производства. Изготовлены опытные образцы вакуумных изоляционных панелей и измерена их эффективная теплопроводность. Показана возможность производства вакуумных изоляционных панелей из местного минерального сырья.

Ключевые слова: вакуумная изоляционная панель, аморфный микрокремнезем, диатомит.

SELYAEV V. P., NEVEROV V. A., MASHTAEV O. G., KISELEV N. N.

VACUUM INSULATED PANELS BASED ON MODIFIED DIATOMITE

Abstract. The article presents the results of a comparative analytical test of the amorphous silica fume powder based on Atemar diatomite and a foreign filling powder. In this connection, vacuum isolation panel test samples have been produced, their heat transmittance measured. The study has proved the possibility to use local minerals for vacuum insulated panel production.

Keywords: vacuum insulated panel, amorphous silica fume, diatomite.

Повышение энергоэффективности зданий в последние десятилетия стало одним из основных направлений развития строительной индустрии. В Западной Европе начало разработок по улучшению теплозащиты эксплуатируемых зданий явилось следствием энергетического кризиса 1970-х годов, и с 1976 года в большинстве передовых стран нормируемые величины теплозащиты конструкций увеличились в 2–3,5 раза. В настоящее время требования к используемым теплоизоляционным материалам продолжают постоянно повышаться, ужесточаются нормативы теплопроницаемости и смежных параметров как отдельных строительных конструкций, так и зданий в целом.

Концепция энергосберегающего дома с заметным запозданием, но все же находит признание и в России. До недавнего времени дешевизна энергоносителей в нашей стране не позволяла ощутить максимальный экономический эффект от использования современных теплосберегающих материалов и соответствующих технологических решений. Но поскольку Россия взяла курс на построение эффективной экономики, то, согласно программе долгосрочного развития, особое внимание должно уделяться инновационным разработкам эффективных энергосберегающих систем для различных областей промышленности, строительства, ЖКХ и т.д. В Российской Федерации был принят закон «Об

энергосбережении и повышении энергетической эффективности» от 23.11.2009 №261-ФЗ (ред. от 25.12.2012). Цель закона – создание правовых, экономических и организационных основ стимулирования энергосбережения и повышение энергетической эффективности.

Для развития концепции энергосберегающего дома необходимо учитывать практический опыт эксплуатации различных зданий. Очевидно, что энергоэффективность определяется совокупностью многих факторов. Данные технического мониторинга показывают, что при эксплуатации жилых зданий потери тепла распределяются следующим образом: через стены теряется до 40% тепла, через окна – 18%, подвал – 10%, крышу – 18%, вентиляцию – 14%. Из этого следует, что недостаточное термическое сопротивление ограждающих конструкций наиболее существенно влияет на энергоэффективность здания. Поэтому, используя качественное утепление стен можно значительно уменьшить теплопотери.

Теплоизоляция ограждающих конструкций здания позволяет повысить экономию топливных и энергетических ресурсов, сокращение эксплуатационных расходов, обеспечить необходимый уровень комфорта и звукоизоляции.

Строительство энергоэффективных энергосберегающих домов предполагает применение новых конструктивных решений, технологий, материалов для теплозащиты. В России необходимо значительно увеличить объемы производства теплоизоляционных материалов, расширить их ассортимент, улучшить качество и повысить долговечность. Особое внимание следует уделить разработке материалов нового поколения.

В последние годы страны Западной Европы охотно продают нашей стране технологии по производству теплоизоляции на основе пенополистирола. Существует множество причин такой «доброжелательности» европейских производителей. Но главное в том, что время теплоизоляции на основе синтетических материалов заканчивается. Они дешевле, легче, теплее, но они горят, выделяют вредные газы, подвержены биодеградации, нарушают экологию жизненного пространства. Поэтому на Западе все больше внимания обращают на теплоизоляцию из природных минеральных материалов. В настоящее время активно ведутся разработки по созданию эффективной теплоизоляции нового поколения на основе минеральных порошков, вакуумированных в специальные пакеты. Германия и США уже разработали, производят и применяют в строительной отрасли вакуумные теплоизоляционные панели (Vacuum Insulation Panel – VIP), имеющие коэффициент теплопроводности в диапазоне $0,002\div0,02$ ВТ/(м·К), который на порядок ниже, чем у пенополистирола и пенополиуретана.

В России работа по созданию подобных теплоизоляционных материалов и обоснованию физических принципов данного типа теплоизоляции проводилась в 60-х годах прошлого века сотрудниками кафедры теплофизики Ленинградского института точной механики и оптики под руководством Г. Н. Дульнева [1; 2]. Длительное время порошковая теплоизоляция с вакуумированием применялась преимущественно в криогенной технике. Однако из-за высокой стоимости материалов и ряда других причин в строительной отрасли эти разработки применение не нашли.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями было установлено, что при создании вакуумных теплоизоляционных панелей необходимо обеспечить условия глубокого вакуума в замкнутом воздухонепроницаемом пространстве. Обеспечить высокую степень вакуума в замкнутых панелях-оболочках технически трудно. Проблема решается проще и надежнее, если оболочку из воздухонепроницаемой пленки наполнить пористым материалом из дисперсных зерен и волокон. Теоретически показано, что при размере пор порядка $10^{-8}\div10^{-7}$ м кинетический механизм передачи тепла практически исключается при давлении 100 Па.

Принципы создания теплоизоляции с вакуумированием порошковых материалов базируются на глубоком понимании физических процессов переноса тепла. Механизмы переноса тепла в зернистых системах реализуются в трех разновидностях – кондуктивный перенос, конвективный перенос и излучение. Вакуумная технология позволяет исключить все три механизма передачи тепла.

Показано [2], что теплопроводность газов практически не зависит от давления до тех пор, пока длина свободного пробега молекулы газа не становится сравнимой с размерами полости, в которой находится газ. Это обстоятельство требует создания глубокого вакуума для существенного снижения теплопроводности прослойки между разделяемыми средами, как, например, в [3; 4], но в то же время, данное свойство послужило основой для применения мелкопористых материалов в качестве теплоизоляции.

Использование мелкодисперсных пористых материалов позволяет решить задачу создания утеплителей с чрезвычайно малым значением коэффициента теплопроводности при гораздо менее жестких требованиях к конструкции теплоизоляционной системы и степени разрежения воздуха.

Технология производства вакуумных теплоизоляционных панелей включает в себя следующие операции:

- дозировка компонентов – тонкодисперсных порошков, волокон, сорбентов, поглотителей магнитных излучений;
- перемешивание компонентов в специальных смесителях;

- укладка смеси в формы;
- уплотнение (подпрессовка) уложенной смеси с целью придания изделию заданной формы и определенных размеров;
- высокотемпературная обработка изделия с целью удаления излишней влаги;
- упаковка изделия в оболочку с заданными размерами и формой;
- вакуумирование и запайка торцов оболочки.

Особая роль в технологии производства вакуумных теплоизоляционных панелей отводится наполнителям, которые в данном случае являются многофункциональными и поликомпонентными. Исходя из функциональных требований, наполнитель должен обеспечивать стабильные теплозащитные свойства VIP на весь нормативный или расчетный срок эксплуатации. Для этого, согласно экспериментальным данным, наполнитель должен иметь следующие характеристики: пористость наполнителя в состоянии свободной засыпки должна быть выше 92%; крупность частиц меньше 0,2 мм с высокой степенью однородности; координационное число должно находиться в пределах 2÷4, фрактальная размерность неоднородностей поверхности зерен наполнителя – в пределах 2,4-2,7; элементный состав более чем на 90% должен состоять из оксидов кремния. В то же время многокомпонентный наполнитель должен: обеспечивать заданную форму при изготовлении и в процессе эксплуатации; воспринимать значительные внешнее давление; обеспечивать возможность управления созданием многоуровневой поровой структуры наноразмерного уровня.

При формировании сердцевины VIP-панели частицы зернистой системы, взаимодействуя между собой, образуют кластеры с поровой структурой второго порядка (поры самих частиц образуют поровую структуру первого порядка), которая зависит от типа укладки частиц. Ее пористость может находиться в пределах 0,26..0,47 в зависимости от способа упаковки частиц (тетраэдрическая...кубическая). Поровая структура третьего уровня, состоящая из крупных пустот, формируется при образовании каркаса из кластеров и частиц. Сеть пустот, пронизывающих каркас зернистой системы создает поровую структуру четвертого порядка. Такая полиструктурная модель зернистой системы может быть реализована, если составляющие ее частицы имеют собственную пористую структуру и размеры менее 0,2 мм.

В проведенных исследованиях рассматривалась возможность применения при производстве вакуумных теплоизоляционных панелей порошка аморфного микрокремнезема, полученного из Атемарского диатомита. Для сравнения в качестве прототипа был выбран микрокремнезем, который применен в качестве наполнителя при изготовлении панелей типа FRONT-VIP компании VACU-ISOTEC KG (Германия).

Сравнительный анализ полученных структурных характеристик аморфного микрокремнезема с аналогичными параметрами тонкодисперсного порошка FRONT-VIP приведен в таблицах 1, 2.

Элементный состав аморфного микрокремнезема и порошка FRONT-VIP был определен методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра ARL Perform`X 4200. Результаты анализа (в пересчете на оксиды), приведенные в табл. 1, дают возможность сделать вывод о том, что аморфный микрокремнезем схожен по своему химическому составу с порошком FRONT-VIP, а достаточно высокое содержание диоксида кремния в нем позволяет рассматривать этот материал как полидисперсную зернистую систему, в целом пригодную для промышленного производства теплоизоляционных материалов.

Таблица 1
Состав аморфного микрокремнезема и порошка FRONT-VIP

| | Соединение | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|-------------------------------|------|------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cl | NiO |
| Аморфный микрокремнезем | 97,82 | 0,46 | 0,16 | 0,50 | 0,03 | 0,31 | - | - | - |
| FRONT-VIP | 99,77 | - | 0,09 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |

Для детального изучения гранулометрического состава исследуемых дисперсных систем применялся анализатор размеров частиц «Shimadzu SALD-3101», который предназначен для измерения размеров частиц в диапазоне 50 нм...3000 мкм методом лазерного дифракционного анализа с ультразвуковым диспергированием. Значения интервалов крупности частиц аморфного микрокремнезема и порошка FRONT-VIP представлены в табл. 2.

Таблица 2
Гранулометрический состав дисперсных систем

| | Крупность, нм | Крупность, мкм |
|-------------------------|---------------|----------------|
| Аморфный микрокремнезем | 330 – 450 | 2 – 640 |
| FRONT-VIP | 290 – 1000 | 2 – 64 |

Анализ этих данных показывает, что исследуемые порошки представляют собой полидисперсные системы и содержат в своем составе частицы, крупность которых лежит в двух интервалах – нано- и микрометровых масштабов. Следует отметить, что размеры частиц аморфного микрокремнезема имеют максимальное значение ≥ 100 мкм, тогда как это значение крупности тонкодисперсного наполнителя промышленной вакуумной изоляционной панели ~ 60 мкм, что, по-видимому, существенно понижает его эффективную теплопроводность за счет уменьшения площади контакта и достижения оптимального координационного числа частиц, а также пористости всей полиструктурной системы.

Изучение сорбционных свойств поверхности частиц, входящих в состав аморфного микрокремнезема и порошка FRONT-VIP, проводилось методом инфракрасной спектроскопии, который дает возможность регистрировать спектральные линии поглощения, возникающие в результате колебательного и вращательного движения молекул. ИК-спектры поглощения дисперсных порошков получены с применением инфракрасного Фурье-спектрометра «Инфракалюм ФТ-02» в диапазоне волновых чисел $450 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Все спектры аморфного микрокремнезема и порошка FRONT-VIP имеют характерный для диоксида кремния вид.

Проведенные комплексные исследования структурных характеристик аморфного микрокремнезема из Атемарского диатомита позволяют сделать следующие выводы:

- аморфный микрокремнезем имеет сходный элементный состав с порошком FRONT-VIP;
- по гранулометрическому составу аморфный микрокремнезем близок к порошку-наполнителю вакуумной изоляционной панели FRONT-VIP;
- применение метода инфракрасной спектроскопии позволило установить, что в поровой системе частиц аморфного микрокремнезема адсорбируются молекулы воды, которые могут служить причиной его относительно высокой теплопроводности;
- для того, чтобы использовать аморфный микрокремнезем в качестве наполнителя сердцевины вакуумной изоляционной панели необходима его модификация: прокаливание при температуре, обеспечивающей дегидратацию порового пространства микро- и наноуровня.
- диатомит Атемарского месторождения Республики Мордовия можно считать подходящим сырьем для производства порошка-наполнителя вакуумных изоляционных панелей.

Вторым компонентом наполнителя, который применяется в количестве $2 \div 10\%$ по массе, и служит для создания пространственного каркаса VIP, являются волокна. Рассмотрена возможность применения для изготовления VIP стеклянных, шлаковых, базальтовых, асBESTовых волокон. Известны случаи применения волокон органического происхождения. Очевидно, что формование изделия и его свойства будут зависеть от длины, диаметра волокон, состояния их поверхности.

В качестве упаковочного материала в вакуумных теплоизоляционных панелях используются многослойные ламинированные пленки, к которым в зависимости от условий эксплуатации предъявляются самые разные требования: механическая прочность на разрыв, прокол, истираемость, химическая стойкость, выдерживание низких и высоких температур, свариваемость, непроницаемость к газам, антistатичность и т.д.

На основе аморфного микрокремнезема, полученного из Атемарского диатомита, были разработаны составы и технология изготовления вакуумных теплоизоляционных панелей.

Панели состоят из минерального наполнителя и воздухонепроницаемой оболочки, торцы которой запаиваются после создания вакуума заданного уровня с применением специальной вакуум-упаковочной машины типа «Henkelman Polar 52П».

Наполнитель формируется из аморфного микрокремнезема, минерального волокна и специальных добавок. Компоненты дозируются в определенной пропорции, перемешиваются и затем из полученной волокнисто-дисперсной системы формируется плита заданных размеров. После этого плита помещается в оболочку и отправляется для вакуумирования и запайки в вакуум-упаковочную машину.

В экспериментальных исследованиях состав наполнителя подбирался в соответствии с планом Коно. После изготовления вакуумных теплоизоляционных панелей были проведены испытания на теплопроводность. Определение коэффициента теплопроводности вакуумированных панелей выполнялись на лабораторной установке методом измерения плотности теплового потока.

Измерения значений температур и теплового потока выполнялись прибором ИПП-2, который предназначен для определения плотности тепловых потоков, проходящих через однослойные и многослойные ограждающие конструкции зданий и сооружений.

Установлено, что теплопроводность вакуумных теплоизоляционных панелей экспериментальных составов изменяется в пределах от 0,02 до 0,027 Вт/м·°К, что сопоставимо с теплопроводностью панели-аналога FRONT-VIP ($\lambda=0,018\div0,022$ Вт/м·°К).

Проведенные исследования позволили создать и запатентовать теплоизоляционные панели двух видов [5, 6], которые по своим качествам и защитным свойствам не уступают зарубежным аналогам.

Таким образом, был проведен сравнительный анализ свойств аморфного микрокремнезема из диатомита Атемарского месторождения Республики Мордовия с порошком-наполнителем панелей FRONT-VIP. Сравнение химического, элементного, гранулометрического состава показало, что незначительная модификация частиц природного диатомита позволяет получить материал, пригодный для изготовления вакуумных теплоизоляционных панелей. Теплопроводность VIP на диатомитовой основе можно варьировать в пределах от 0,02 до 0,002 Вт/(м·К). Этот новый уникальный материал позволит заменить теплозащитные материалы на полимерной основе: пенополистирол, пенополиуретан и другие пенопласты.

Для широкого внедрения VIP в практику необходимо: оптимизировать состав наполнителя, волокон, адсорбера, рассеивателей лучистой энергии; исследовать влияние влажности, температуры, атмосферного давления окружающей среды на долговечность VIP. Найти конструктивные решения VIP, позволяющие сопротивляться механическим нагрузкам, и обеспечивающие стабильность свойств на нормативный или расчетный срок эксплуатации.

Вакуумные теплоизоляционные панели могут найти применение не только в строительной отрасли, но и в машино-, авиа-, судо-, ракето-, вагоностроении, в криогенной технике при изготовлении бытовых и промышленных холодильников, морозильных камер и установок.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Васильев Л. Л. Теплопроводность неметаллических зернистых систем // Строительная теплофизика. – М.; Л.: Энергия, 1966. – С. 48-56.
2. Дульнев Г. Н., Сигалова Г. В. Теплопроводность моно- и полидисперсных зернистых материалов // Строительная теплофизика. – М.; Л.: Энергия, 1966. – С. 40-47.
3. Вакуумное теплоизоляционное изделие: патент РФ 2144595 / М. Н. Кокоев, В. Т. Федоров. Бюл. № 220.01.2000.
4. Криогенные системы / А. М. Архаров, В. П. Беляков, Е. И. Микулин [и др.]. – М.: Машиностроение, 1987. – 536 с.
5. Пат. 99041 РФ МПК³ Е 04 F 13/077. Стеновая многослойная панель / Селяев В. П., Травуш В. И., Осипов А. К., Маштаев О. Г.; патентообладатель Гос. образоват. учреждение высшего проф. образования «Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева». – № 2010120159/03; заявл. 19.05.10; опубл. 10.11.10, Бюл. № 31.
6. Пат. 98021 РФ МПК³ Е 04 С 2/02. Теплоизоляционная панель / Селяев В. П., Травуш В. И., Осипов А. К., Селяев П. В., Гладышев А. С.; патентообладатель Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева». – № 2010117836/03; заявл. 04.05.10; опубл. 27.09.10, Бюл. № 30.

МАКАРОВ Ю. А., ТЕРЕШКИН И. П., ЛУКАШИНА С. В.
БЕТОНОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
С МИНЕРАЛЬНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Аннотация. В статье рассмотрена возможность пропитки бетона полимерами с целью его защиты от климатических и агрессивных воздействий. Это один из путей развития современной индустрии строительных материалов, который позволяет повысить их долговечность и дает значительный экономический эффект.

Ключевые слова: минеральные добавки, наполнитель, долговечность, морозостойкость, пористость, цементный композит, полимер.

MAKAROV YU. A., TERESHKIN I. P., LYKASHINA S. V.
POLYMER-IMPREGNATED CONCRETE BASED
ON CEMENT CONCRETE WITH MINERAL FILLER

Abstract. The article discusses polymer impregnation of concrete to protect it from weather and corrosive influences. This is one of the ways of the modern industry of building materials, which enhances their durability and has a considerable economic effect.

Keywords: mineral additive, filler, durability, cold resistance, porosity, cement composite, polymer.

На протяжении многих лет бетон и железобетон являются основными материалами, применяемыми в строительной практике. Они прекрасно справляются с возложенными на них функциями при работе в нормальных условиях. Однако, при циклическом замерзании и оттаивании, а также при работе в условиях агрессивных воздействий возникает комплекс физических и физико-химических коррозионных процессов, вызывающих деформации и механические повреждения материалов и конструкций.

Разработка методов, позволяющих защитить бетон от внешних климатических и агрессивных воздействий, позволит продлить срок эксплуатации зданий и сооружений, снизить затраты на ремонт, а, следовательно, получить значительный экономический эффект.

Способы защиты бетона весьма разнообразны. Один из наиболее эффективных – пропитка его полимерами, хотя в практике производства строительных материалов применяется достаточно редко. При пропитке бетона полимером последний проникает в его поры и как бы закупоривает их, снижая дефектность структуры, и повышая непроницаемость во много раз.

Бетон, поры которого заняты полимером, называют бетонополимером. Бетономполимеры обладают комплексом новых свойств, которые определяются главным образом их структурой и свойствами исходных бетона и полимера.

Долговечность материала тесно связана с его проницаемостью. О долговечности материала принято судить по интенсивности изменения главных структурных элементов. Обычно долговечность материала оценивают по его морозостойкости.

Единой теории, объясняющей механизм морозного разрушения бетона, в настоящее время нет, хотя очевидно, что снижение прочности насыщенного влагой бетона обусловлено образованием в порах бетона льда, объем которого больше объема замерзшей воды. Расширению воды при замерзании препятствует минеральный скелет бетона, в котором в результате возникают значительные напряжения. Цикличность замерзания и оттаивания в итоге приводит к ослаблению и разрушению структуры бетона.

Способность бетона противостоять морозному разрушению определяется присутствием в его структуре некоторого объема пор, не заполненных водой, в которые при замерзании отжимается часть воды под давлением растущих кристаллов льда. Следовательно, морозостойкость бетона будет зависеть от характера пористости, так как он определяет объем и распределение льда, образующегося при отрицательных температурах. Вероятно, наибольшую морозостойкость будут иметь плотные бетоны, обладающие минимальным объемом открытых пор и максимальным соотношением объема замкнутых и открытых пор.

Параметры пористости бетона можно регулировать, меняя соотношение компонентов бетонной смеси или вводя наполнители, что и являлось целью исследований авторов данной статьи.

Состав бетона рассчитывался по методике, основанной на регулировании соотношения объема условно замкнутых пор к объему открытых пор, называемым критериальным параметром морозостойкости. Увеличение объема условно замкнутых пор достигается за счет повышения содержания в бетоне эмульгированного воздуха, которое можно регулировать расходом материалов на 1 м³ бетонной смеси, изменением водоцементного отношения b введением наполнителей.

Расчетная марка бетона – F500 (состав К-1), расход материалов на 1 м³ бетонной смеси: цемент 422 кг; песок 367 кг; щебень 1160 кг; вода 209 кг. Часть цемента для его экономии, а также регулирования структуры бетона заменяли мелкодисперсным наполнителем – цеолитом в количестве 17% от массы цемента (состав К-2) [1].

Для исследования физико-механических свойств образцы бетона выдерживали 28 суток в нормальных температурно-влажностных условиях. Затем проводили испытания на

сжатие согласно ГОСТ 10180-90; параметры поровой структуры оценивали методом анализа кинетики водопоглощения согласно ГОСТ 12730.4-78. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

| Состав | R_b , МПа | W_b , % | W_0 , % | Π_i , % |
|--------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| K-1 | 30,00 | 4,73 | 11,07 | 8,21 |
| K-2 | 31,75 | 3,52 | 8,38 | 6,77 |

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы: введение наполнителя в состав бетонной смеси позволяет не только повысить прочность бетона и добиться экономии цемента, но и регулировать параметры поровой структуры – уменьшаются истинная пористость и водопоглощение, а также соотношение открытой и замкнутой пористости, что положительно влияет на долговечность материала.

На основе бетонов составов K-1 и K-2 были изготовлены образцы бетонополимеров. Для этого предварительно высушенные в термошкафу до постоянной массы образцы бетона пропитывались композицией на основе эпоксидной смолы ЭД-20 способом гидростатического погружения в пропиточную ванну. Затем проводилась термокаталитическая полимеризация.

Изготовленные образцы бетона и бетонополимера испытывали на водопоглощение (ГОСТ 12175-90), морозостойкость (ГОСТ 10060-95) и химическую стойкость (ГОСТ 25246-82). Результаты испытаний представлены на графиках (рис. 1-4).

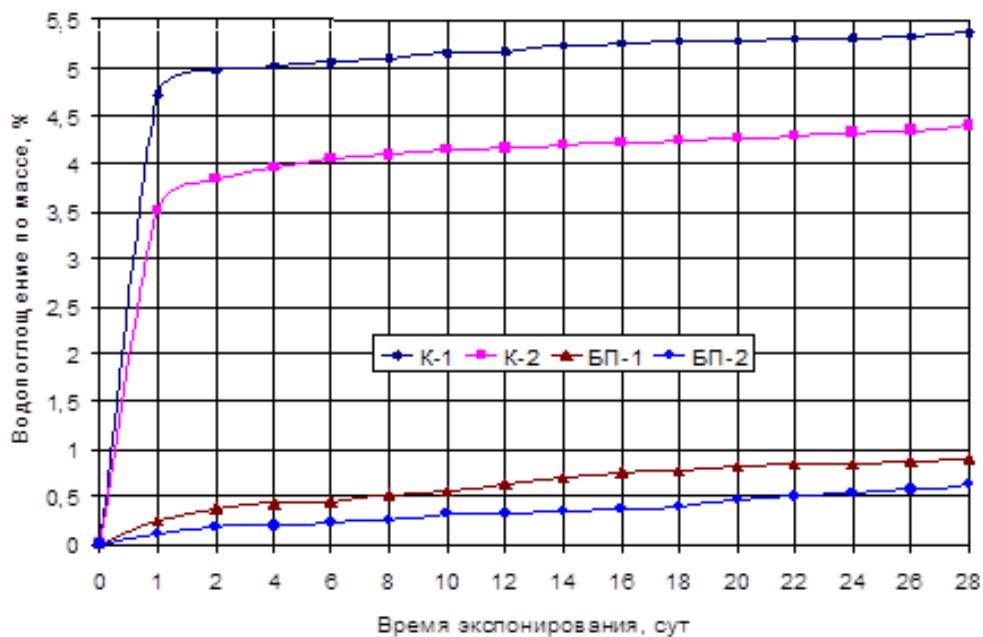


Рис. 1. Водопоглощение образцов бетона и бетонополимера.

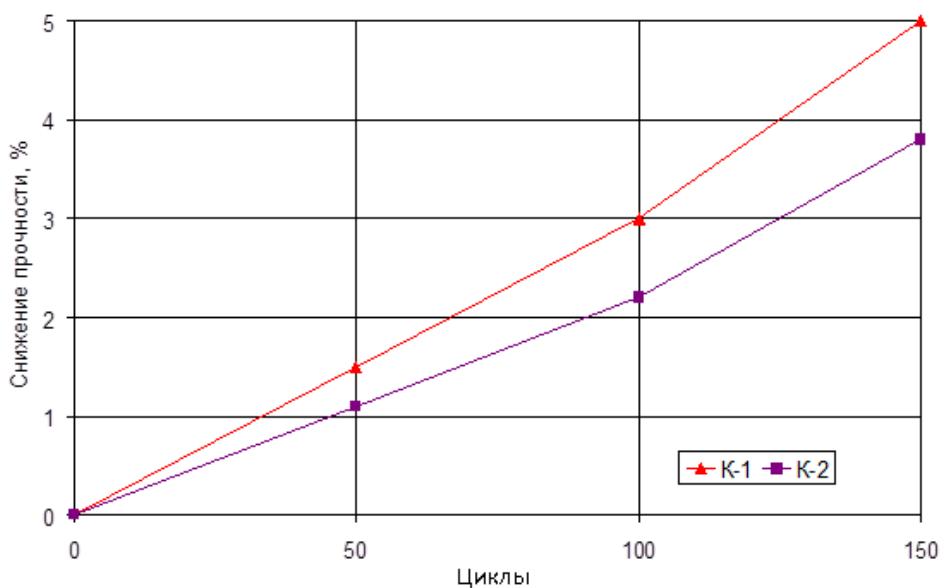


Рис. 2. Потеря образцами бетона прочности при сжатии при испытаниях на морозостойкость.

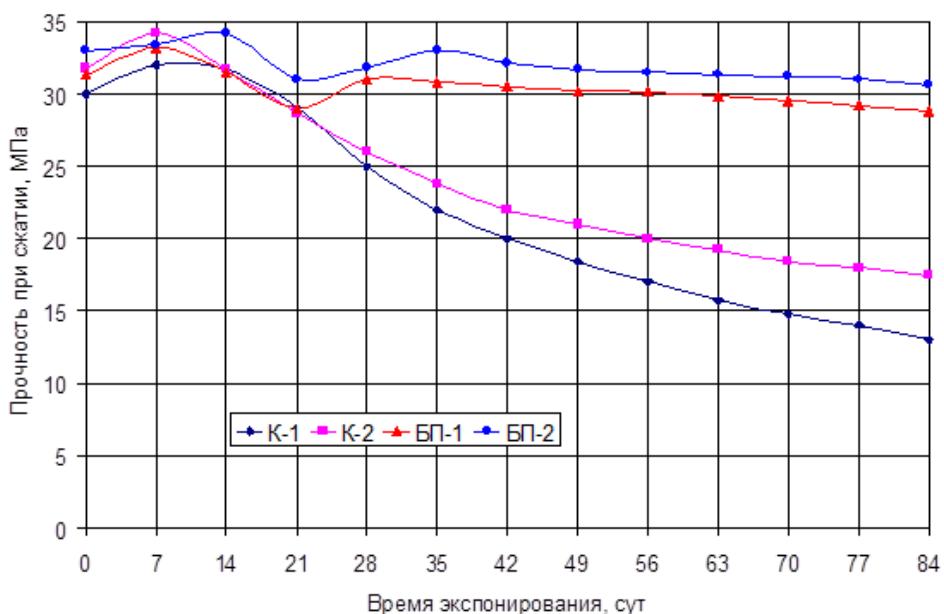


Рис. 3. Изменение прочности при сжатии образцов бетона и бетонополимера при экспонировании в 5% растворе серной кислоты.

Анализируя графики (рис. 1) приходим к выводу, что пропитка бетона полимерами резко снижает его проницаемость. Так, водопоглощение пропитанных образцов уменьшилось в 6-7 раз и составило к 28 суткам менее 1% по массе.

Испытания на морозостойкость (рис. 2) выдержали все образцы. Потеря прочности у образцов состава К-1 составила 5% за 150 циклов испытаний, что соответствует марке по морозостойкости F500. Образцы состава К-2 потеряли 3,8% прочности. Для образцов данного состава можно прогнозировать марку по морозостойкости F550. Повышение

морозостойкости бетона с мелкодисперсным наполнителем объясняется уменьшением открытой пористости материала (табл. 1).

Испытания образцов бетонополимеров показали, что вследствие повышения плотности и водонепроницаемости бетона при пропитке полимером его морозостойкость возрастает в несколько раз. Пропитка полимером исключает насыщение бетона влагой, а значит, и воздействие на структуру разрушающего давления льда. За 150 циклов испытаний образцы бетонополимеров не показали никаких признаков начала разрушения или изменения прочности.

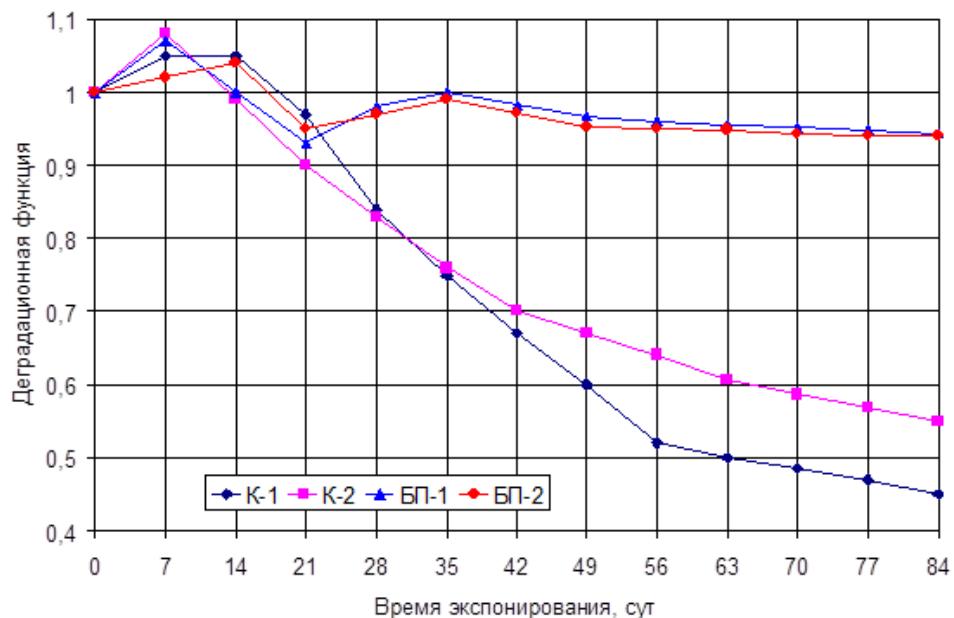


Рис. 4. Химическое сопротивление бетона и бетонополимера при экспонировании в 5% растворе серной кислоты.

Анализ результатов испытаний на химическую стойкость исследуемых составов (рис. 3, 4) позволяет сделать следующие выводы:

– наличие наполнителя влияет на динамику изменения прочности бетона при выдерживании в агрессивной среде; прочность образцов, наполненных цеолитом, снизилась в меньшей степени, чем прочность образцов без наполнителя. Повышение химического сопротивления при введении цеолита объясняется протеканием реакций ионного обмена между кислотой и цеолитом – декатионирование или деалюминирование, что приводит к росту содержания SiO_2 , уплотняющего цементный камень и устойчивого к воздействию кислот [2];

– образцы бетонополимеров, выдержаные в течение 84 суток в агрессивной среде, изменили свою прочность незначительно, что объясняется снижением проницаемости материала при пропитке его полимером. В результате этого скорость диффузии агрессивной среды внутрь бетона резко падает, а разрушение развивается с поверхности материала.

Результаты исследований также показывают, что наличие наполнителя не влияет на характер изменения прочности бетона под действием агрессивной среды. Так как деградация происходит из-за сульфатизации, в начальный период времени наблюдается характерное для этого процесса увеличение прочности, связанное с повышением плотности материала за счет образования в его порах кристаллов гидросульфоалюмината кальция. В дальнейшем рост кристаллов разрушает структуру и происходит падение прочности.

Иная картина наблюдается для образцов, обработанных полимером. Кривая изменения прочности обнаруживает два максимума – в области 7-14-и и 35-и суток. Первый максимум предположительно связан с наличием отдельных проницаемых мест в полимерном покрытии, например, седиментационных пор, не заполненных полимером, в которых происходит непосредственный контакт цементной матрицы с агрессивной средой. В результате этого начинается локальная сульфатная коррозия, в начальный период которой прочность незначительно возрастает. В то же время фронт разрушения не распространяется вглубь материала, так как проникновение агрессивной среды сдерживается полимером, заполняющим более мелкие поры. Наступает временная стабилизация прочности, продолжающаяся до 21–28 суток, в течение которых несущая способность остается неизменной либо незначительно падает. Затем вновь начинается рост прочности и вскоре наступает второй максимум, предположительно связанный с явлением упрочнения полимера в агрессивной среде [3,4]. Это явление не вписывается в привычные рамки понятий о деградации и наблюдается только в случае ограниченного массопоглощения полимером агрессивной среды. Упрочнение связано с временным «затечиванием» агрессивной средой дефектов в полимере. С течением времени эти включения увеличиваются в размерах, и начинается химически активированный процесс разрыва связей в перенапряженных участках. Вследствие этого в полимере образуются микроканалы, открывающие доступ агрессивной среде к внутренним слоям бетонополимера. Вероятно, диффузия агрессивной среды через микроканалы происходит крайне медленно, так как на графике отсутствует третий максимум, который должен был быть вызван сульфатной коррозией внутренних (не пропитанных) слоев материала. Вместо этого при медленной диффузии агрессивной среды процессы сульфатной коррозии происходят в микрообъемах, существенно не влияя на прочность материала. Но с течением времени микроповреждения накапливаются, и происходит плавное снижение прочности.

Таким образом, несмотря на увеличение стоимости бетона при пропитке его полимерами, экономический эффект применения бетонополимеров может быть значительным в результате увеличения срока службы материалов и конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Ю. А., Терешкин И. П. Применение цеолитсодержащих пород для изготовления растворов на минеральных вяжущих // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 11. – С. 102-105.
2. Муминов С. З., Арипов Э. А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах. – Ташкент: Фан, 1987. – 144 с.
3. Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
4. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.

ЛАЗАРЕВ А. Л., КИСЕЛЕВ А. Н., ШОРИН М. А., КАКУРИН И. Р.
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ
ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-
ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Изложены основные принципы метода расчета функционально-градиентных композиционных материалов. Приведен пример прогнозирования свойств крупнопористого пропитанного эпоксидным композитом цементного композита, выполненного методом расчета функционально-градиентных материалов.

Ключевые слова: прогнозирование свойств, расчет, функционально-градиентные композиционные материалы.

LAZAREV A. L., KISELYOV A. N., SHORIN M. A., KAKURIN I. R.
PRACTICAL APPLICATION OF METHODS OF DESIGNING ELEMENTS
BASED ON FUNCTIONALLY GRADIENT COMPOSITE MATERIALS

Abstract. The article considers the basic principles of calculation of functionally gradient composite materials. Particularly, the study deals with forecasting the properties of porous impregnated epoxy composite cement composite made by the method of calculation of functionally gradient materials.

Keywords: forecasting properties, calculation, functionally gradient composite materials.

Практическое рассмотрение материалов как функционально-градиентных дает широкие возможности проектирования распределения характеристик в соответствии с их функциональным назначением. Конструирование структуры в соответствии с широким спектром воздействий на слои элемента в процессе эксплуатации дает рациональное и эффективное использование возможностей материала.

В ряде работ даны решения задач плоского напряженного состояния для тел с известной неоднородностью упругих свойств, в том числе при наличии анизотропии [1; 2; 3]. Интересно рассмотрение обратной задачи, состоящей в определении упругих параметров, необходимых для реализации желательного распределения напряжений. При этом мы ограничимся неоднородными изотропными телами, поскольку, двух упругих параметров таких тел достаточно для достижения цели.

Для напряжений, заданных в условиях удовлетворяющих уравнениям равновесия, уравнение неразрывности деформации, с учетом преобразований, принимает вид дифференциального с частными производными

$$(\sigma_y - \nu \sigma_x) \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - 2(1 + \nu) \tau_{xy} \frac{\partial^2 a}{\partial x \partial y} + (\sigma_x - \nu \sigma_y) \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial(\sigma_x - \sigma_y)}{\partial x} \frac{\partial a}{\partial x} + 2 \frac{\partial(\sigma_x - \sigma_y)}{\partial y} \frac{\partial a}{\partial y} + a \nabla^2 ((\sigma_x - \sigma_y)) = 0,$$

где $a = a(x, y)$ – коэффициент деформации (коэффициент податливости), являющийся функцией координат. Он представляет собой величину, обратную модулю упругости $E = E(x, y)$, т. е.

$$a = \frac{1}{E},$$

а коэффициент поперечных деформаций ν будем полагать не зависящим от координат.

Решение этого уравнения даст функциональную зависимость коэффициента деформации, а, следовательно, и модуля упругости от координат, при которой осуществимо заданное напряженное состояние.

Решения данной задачи для случая простого изгиба консольного прямоугольного элемента единичной толщины (рисунок 1)

$$\sigma_x = kx f(\eta); \sigma_y = 0,$$

где k – некоторый коэффициент пропорциональности; x – расстояние от конца консоли (места приложения силы Q) до рассматриваемого поперечного сечения пластиинки; $f(\eta)$ – функция, характеризующая распределение напряжений σ_x по высоте сечения (одинаковая для всех сечений); $\eta = y/b$.

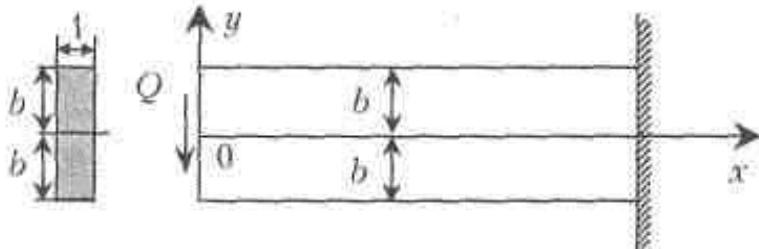


Рис. 1. Расчетная схема консольной пластиинки строится на предположении распределения напряжений.

Функция распределения нормальных напряжений σ_x должна удовлетворять также следующему условию:

$$\int_{-b}^b \sigma_x y dy = M,$$

где $M = Qx$ – изгибающий момент в сечении.

Исходя из конструктивно-технологических соображений установим, что $a = a(y)$, $\nu = const$, т. е. упругие свойства вдоль оси x неизменны. При этих условиях уравнение неразрывности деформаций, становясь обыкновенным дифференциальным, принимает вид

$$f(\eta) \frac{d^2 a}{d\eta^2} - 2 \frac{df(\eta)}{d\eta} \cdot \frac{da}{d\eta} + a \frac{d^2 f(\eta)}{d\eta^2} = 0$$

или

$$\frac{d^2}{d\eta^2} [af(\eta)] = 0$$

Решение этого уравнения выражается формулой

$$af(\eta) = C_1\eta + C_2$$

Условия задания функции $f(\eta)$ таковы, что при $\eta=0$ $f(\eta)=0$. Поэтому $C_2=0$ и $a = C_1 \frac{\eta}{f(\eta)}$ или если $C=1/C_1$, то

$$E = C \frac{f(\eta)}{\eta}$$

Отношение модуля упругости $E=E(\eta)$ волокна, имеющего безразмерную ординату $\eta=y/b$ к модулю упругости E_0 осевого волокна, определится, соответственно, следующим образом:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{f(\eta)}{\eta} \cdot \left[\frac{\eta}{f(\eta)} \right]_{\eta=0}$$

Таким образом, все решение определяется заданием характера статически возможных напряжений σ_x , т.е. функции $f(\eta)$. Полученный расчетом закон распределения модуля упругости E по сечению образца может быть реализован различными, например технологическими, способами (таблица 1) [4].

С целью изучения реализации принципов получения функционально-градиентных материалов была исследована работа и распределение свойств по высоте поперечного сечения изгибаемых образцов, изготовленных по методике крупнопористого бетона. Исследования проводились на стандартных образцах размером 40x40x160 мм с основной крупнопористой структурой, полученной из гранитного щебня с полимерным связующим, и дополнительной двухсторонней комбинированной пропиткой (полимерной с растянутой стороны и цементной в сжатой зоне).

При выборе материала для пропитки исходили из следующих предположений: композиты могут применяться в условиях воздействия агрессивных сред, материал пропитки должен обеспечивать хорошее сцепление с рабочей арматурой и надежную работу при изгибе изделия. Учитывая, что материал растянутой зоны должен защищать композит и арматуру от воздействия агрессивной среды, иметь хорошую растяжимость и не допускать выдергивания стержней арматуры, материалом для нее выбран состав на основе эпоксидной смолы. Цементная пропитка верхних слоев обеспечивает хорошую сопротивляемость сжимающим усилиям и, что немаловажно, обходится гораздо дешевле эпоксидного состава. В растянутой зоне в дополнение к полимерной составляющей размещалась стальная арматура.

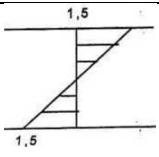
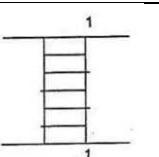
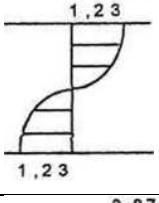
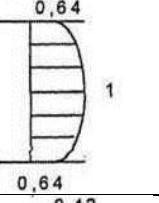
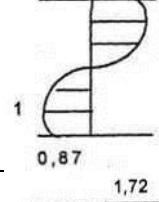
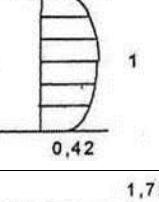
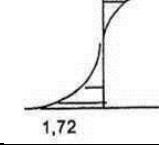
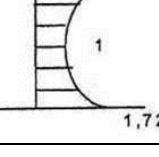
В результате пропитки упругие характеристики изменяются по высоте элемента и зависят, в основном, от двух факторов: свойств материалов, составляющих определенный слой конструкции, и их объемного содержания. Например, модуль упругости E_{km} композиционного материала можно оценить по следующей формуле:

$$E_{km} = E_1\gamma_1 + E_2\gamma_2$$

где E_1 , E_2 – модули упругости основной структуры и пропитки соответственно; γ_1 , γ_2 – их объемное содержание.

Таблица 1

Изменение несущей способности изгибаемых элементов для возможных вариантов распределение модуля упругости при соответствующем напряженном состоянии

| №п/п | Характер распределения функции $f(\eta)$ | Эпюра распределения σ | Эпюра распределения E/E_0 | Коэффициент прочности |
|------|--|---|---|-----------------------|
| 1 | η |  |  | 1 |
| 2 | $\sin \frac{\pi}{2} \eta$ |  |  | 1,22 |
| 3 | $\sin \frac{2}{3} \pi \eta$ |  |  | 1,42 |
| 4 | $\left. \begin{array}{l} e^\eta - 1 \\ 1 - e^{-\eta} \end{array} \right\}$ |  |  | 1,5 |

Проведенные испытания крупнопористых образцов позволили оценить изменение упруго-прочностных характеристик по сечению образца в зависимости от свойств материалов и наполнения пустот базовой структуры. При постоянном модуле упругости E_1 модуль упругости пропитки E_2 зависит от вида пропиточного состава и степени заполнения пустот (рис. 2).

Таким образом, с учетом арматуры формула для оценки модуля упругости материала в растянутой зоне элемента будет выглядеть следующим образом:

$$E = E_1\gamma_1 + E_2\gamma_2 + E_S\gamma_S$$

где E_s , γ_s – модуль упругости арматуры и ее объемное содержание соответственно.

На примере образцов с крупнопористой структурой оценивалась эффективность применения метода расчета распределения свойств при заданном напряженном состоянии. В результате испытаний на изгиб крупнопористого композита были определены относительные деформации слоев материала. При известном модуле упругости на сжатой и растянутой гранях мы получаем представление о напряженном состоянии изгибающегося элемента. Опытным путем определены напряжения в характерных точках сечения.

Используя предварительные экспериментальные данные, имеем возможность задать функцию распределения напряжений, аппроксимируемую кривой показательной функции

$$f(\eta) = e^\eta - 1$$

Так, для случая с неармированным образцом имеем следующую функцию распределения напряжения:

$$f(\eta) = \begin{cases} e^{0.75(\eta-0.1)} \\ 1 - e^{(0.1-\eta)} \end{cases}$$

Подбирая последовательно функцию $f(\eta)$ для каждого типа образцов, мы задаемся распределением нормальных напряжений по высоте поперечного сечения. Затем по формуле

$$E = C \frac{f(\eta)}{\eta}$$

определяем необходимое изменение модуля упругости по сечению. Данное распределение обеспечивает напряженно-деформированное состояние, которое описывается выбранной нами функцией.

Полученную кривую (линия 2 на рис. 2) распределения модуля упругости по высоте сечения неармированного образца сравниваем с опытными данными (линия 1 на рис. 2). Разница результатов находится в допустимой погрешности, и зависит, вероятно, от не совсем точного описания истинной кривой изменения по сечению величины напряжений.

Повышение несущей способности (по сравнению с крупнопористым элементом с пустотами, заполненными цементом) при расчете по приведенным выше формулам составило 1,53 раза; по экспериментальным данным – в 1,54 раза.

На основании аналитических выражений изгибаемых моментов запроектирована несущая способность образцов с различным армированием.

В процессе испытаний образцов на изгиб установлены следующие величины максимальных изгибающих моментов: для неармированных образцов – 32,52 кН·м; для

изделий с одним арматурным стержнем диаметром 3мм – 41 кН×м; для балок с двумя стержнями – 56,4 кН×м; для образцов с тремя стержнями — 66 кН×м. При вычислениях получены, соответственно, следующие значения моментов: 39,2; 43,1; 47,8 и 59,4 кН×м.

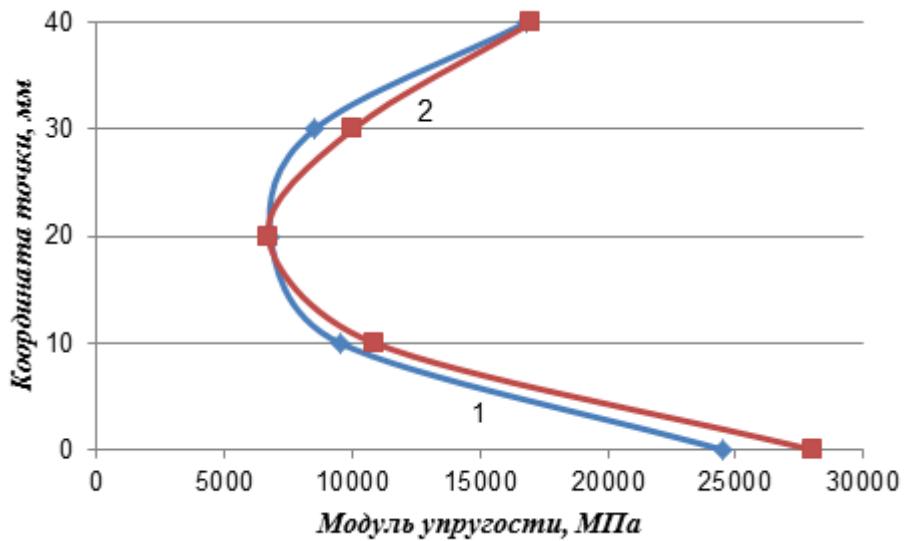


Рис. 2. Изменение модуля упругости по высоте сечения неармированного образца:
1 – опытные данные, 2 – по результатам вычислений

Таким образом, при проектировании элементов с заданным распределением напряжений, мы можем добиваться увеличения несущей способности элементов, эффективнее использовать их упруго-прочностные характеристики, что приводит к более рациональному применению этих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колчин Б. Г. Плоские задачи теории упругости неоднородных тел. – Кишинев: Штиинца, 1977. – 129 с.
2. Победря Б. Е. Механика композиционных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.
3. Ржаницын А. Р. Строительная механика. – М.: Высш. шк., 1991. – 440 с.
4. Селяев В. П., Карташов В. А., Клементьев В. Д., Лазарев А. Л. Функционально-градиентные композиционные строительные материалы и конструкции. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2005. – 160 с.

МОЛОКОВ М. В., НИЗИН Д. Р., СТАРЦЕВ О. В., НИЗИНА Т. А.
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ*

Аннотация. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния активного разбавителя Этал-1 на реологические и упруго-прочностные показатели эпоксидных композиционных материалов. С помощью обратного крутильного маятника исследованы температурные зависимости динамического модуля сдвига, модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композитов. Установлено, что полученные из анализа температурных зависимостей динамического модуля сдвига и модуля потерь результаты показывают одинаковую характеристическую температуру α -перехода, которую следует считать температурой стеклования полимерного композита.

Ключевые слова: полимерные композиты, эпоксидные связующие, активный разбавитель, динамический механический анализ, температура стеклования, динамический модуль сдвига, динамический модуль потерь, тангенс угла механических потерь.

MOLOKOV M. V., NIZIN D. R., STARTSEV O. V., NIZINA T. A.
EXPERIMENTAL STUDIES OF POLYMER COMPOSITES
BASED ON LOW-VISCOSITY EPOXY BINDERS

Abstract. The article present the results of experimental studies of the influence of active diluent Etal-1 on the rheological and elastic-strength properties of epoxy composites. By using the reverse torsion pendulum, the authors studied the temperature dependence of the dynamic shear modulus, loss modulus and mechanical loss tangent of epoxy composites. It was found that the results obtained from the analysis of the temperature dependence of the dynamic shear modulus and loss modulus results show the same characteristic temperature of α -transition, which should be regarded as the glass transition temperature of polymer composite.

Keywords: polymeric composite, epoxy binder, reactive diluent, dynamic mechanical analysis, glass transition temperature, dynamic shear modulus, dynamic loss modulus, mechanical loss tangent.

В связи с постоянно усиливающимся негативным влиянием внешних агрессивных факторов, для защиты строительных изделий и конструкций на основе цементных вяжущих все чаще используются защитные полимерные пропитки и покрытия [1–5]. При разработке составов защитных покрытий особое внимание уделяют обеспечению высокой трещиностойкости и адгезионной прочности наносимых покрытий к бетонным основаниям.

Одним из основных показателей полимерных покрытий, оказывающих наибольшее влияние на величину адгезионной прочности, является вязкость состава, обеспечивающая максимально возможную глубину пропитки бетонного основания, зависящую также и от его поверхностной пористости. Повышение глубины проникновения полимерного композита вглубь бетонной подложки позволяет сформировать переходный слой между основанием и покрытием, приводя к образованию надежного адгезионного сцепления и, как следствие, повышению долговечности изделий и конструкций с полимерными покрытиями.

Известно, что для снижения вязкости полимерных композиций в их состав вводят растворители и разбавители, приводящие, как правило, к уменьшению не только вязкости связующих, но и упруго-прочностных характеристик композитов. В данной работе снижение вязкости полимерных композиций на основе широко используемой в строительстве эпоксидной смолы ЭД-20 достигалось путем введения в состав алифатического разбавителя Этал-1, представляющего собой современный аналог традиционных разбавителей ДЭГ-1 и ТЭГ-1, в количестве 5, 10, 15, 20, 25 и 50% от массы смоляной составляющей. В качестве отверждающей системы использовался отвердитель аминного типа Этал-45М. В сочетании со смолой ЭД-20 он обладает в 3 раза большей жизнеспособностью по сравнению с традиционным отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА), что позволяет дополнительно снизить вязкость полимерного связующего при обеспечении достаточно высоких физико-механических характеристик готовых композитов.

Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик проводились на образцах-восьмерках, изготовленных согласно ГОСТ 11262-80 (тип 2). Для каждого состава параллельно исследовалось не менее 6 образцов. В качестве исследуемых характеристик определялись: предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении. Реологические характеристики полимерного связующего определялись с помощью вискозиметра В3-246 с диаметром отверстия 4 мм. По результатам проведенного исследования установлено существенное снижение реологических параметров при введении в состав полимерного связующего активного разбавителя Этал-1 и использовании отвердителя Этал-45М (рис. 1). В зависимости от содержания Этал-1 (5÷50% от массы смоляной составляющей) достигнуто снижение вязкости составов, соответственно, в 1,3÷7,8 раз. Кривая изменения вязкости эпоксидных композиций в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1 с высокой достоверностью ($R^2 = 0.9914$) аппроксимируется экспоненциальной зависимостью $\eta = 2879 \times e^{-0.04 \times V}$ (рис. 1).

Анализ кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении показал (рис. 2), что введение активного разбавителя приводит к снижению упруго-прочностных характеристик. Результаты исследования упруго-прочностных характеристик контрольных

состав, полученные согласно ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Испытания на растяжение» представлены в таблице 1. При содержании в составе композитов 50% Этал-1 наблюдается уменьшение предела прочности и модуля упругости при растяжении, соответственно, в 2,9 и 2,3 раза. Средние значения относительного удлинения исследуемых составов при максимальной нагрузке варьируются незначительно (от 7,4 до 9,2%), в то время как величина относительного удлинения при разрыве при 50%-ном содержании активного разбавителя повышается почти в 2 раза.

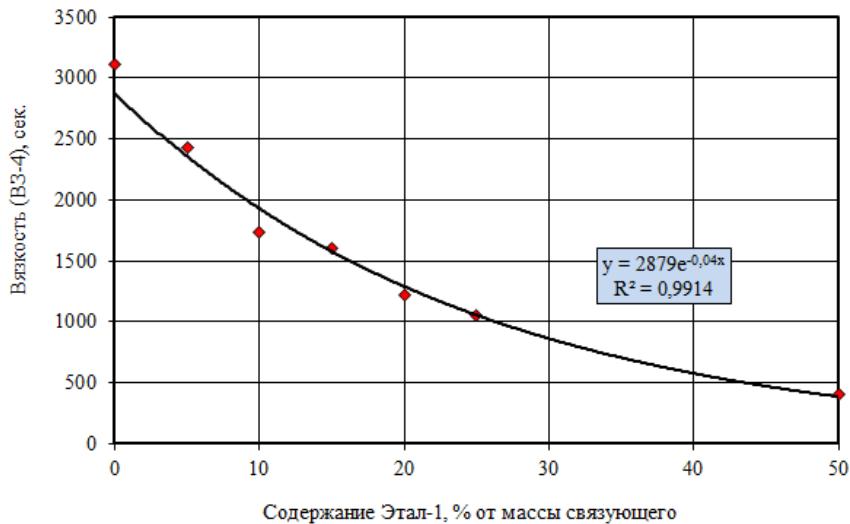


Рис. 1. Изменение реологических и прочностных характеристик эпоксидных композитов в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1.

Таблица 1
Результаты исследования свойств эпоксидных композитов
в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1

| Исследуемая характеристика | Содержание Этал-1, % от мас. связующего | | | | | | |
|--|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 50 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 59,3 1 | 54,8 1,08 | 52,0 1,12 | 49,1 1,21 | 45,0 1,32 | 45,7 1,30 | 20,5 2,90 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 636 1 | 594 1,07 | 569 1,12 | 558 1,14 | 211 1,24 | 519 1,23 | 280 2,27 |
| Относительное удлинение при максимальной нагрузке, % | 8,6 | 8,8 | 9,0 | 8,4 | 7,4 | 8,9 | 9,2 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 8,6 | 8,8 | 9,5 | 8,2 | 7,5 | 9,6 | 16,3 |

*в числителе приведены абсолютные значения, в знаменателе – величины относительного изменения исследуемых характеристик.

При деформации полимерных и полимерных композиционных материалов (ПКМ) часто рассматривается релаксационный процесс перехода связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход). Для исследования особенностей α -перехода ПКМ используются физические термические методы, среди которых широкое распространение получили методы динамического механического анализа (ДМА) [6; 7]. С

помощью методов ДМА определяются компоненты комплексных модулей Юнга E^* или сдвига G^* при периодических (синусоидальных) изгибных или крутильных колебаниях стержней ПКМ на частотах от 10^{-1} до 10^3 Гц [6–9].

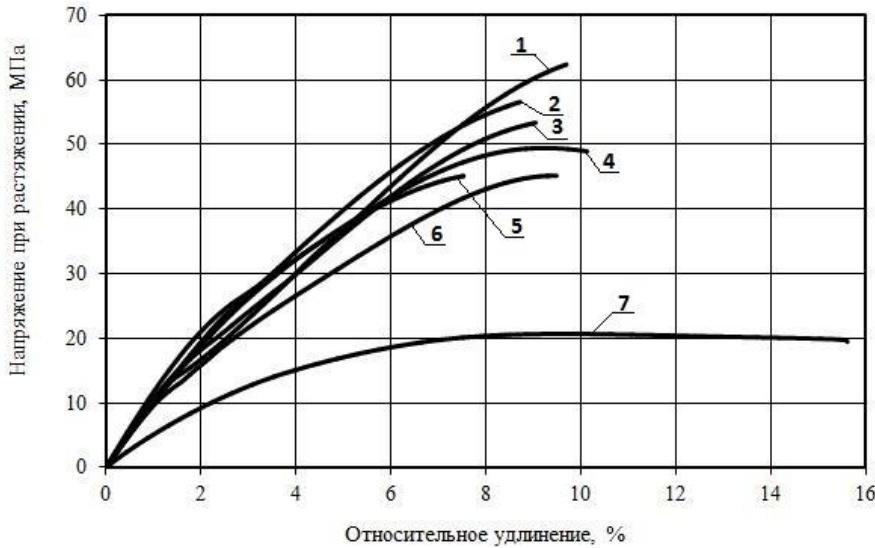


Рис. 2. Изменение кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1:
1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25; 7 – 50% от мас. связующего.

В идеально упругом материале величина напряжения пропорциональна деформации, и угол сдвига фазы между деформацией и напряжением δ равен 0° . В идеально вязкой среде напряжение σ пропорционально скорости деформации и отстает по фазе от деформации на угол 90° . Реальные полимеры и ПКМ являются вязкоупругими системами. В них угол сдвига фазы между деформацией и напряжением δ находится в диапазоне от 0° до 90° . Величина этого угла зависит от времени релаксации кинетических элементов полимерных молекул при периодических деформациях. Поэтому напряжение при периодических деформациях является суммой двух слагаемых

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta, \quad (1)$$

первое из которых имеет амплитуду $\sigma_0 \cos \delta$ и совпадает по фазе с деформацией, а второе, с амплитудой $\sigma_0 \sin \delta$, отстает по фазе на угол 90° .

Соотношение (1) можно представить в виде

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t, \quad (2)$$

где

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta. \quad (3)$$

Величины E' и E'' определяют комплексный динамический модуль Юнга E^* материала, который представляется в виде

$$E^* = E' + iE''. \quad (4)$$

Действительная часть E' комплексного модуля Юнга известна как динамический модуль Юнга [6] или «модуль накопления» [9], так как она соответствует изменению потенциальной энергии при периодических деформациях. Минимуму часть E'' называют «модулем потерь» [6], поскольку она связана с энергией, переходящей в теплоту при колебаниях.

Аналогично (4) при крутильных колебаниях [6 – 8] определяется комплексный динамический модуль сдвига G^*

$$G^* = G' + iG'' \quad (5)$$

как отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига. Составными частями комплексного модуля сдвига являются: динамический модуль сдвига G' – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения, совпадающей по фазе с синусоидальной деформацией, и динамический модуль потерь G'' – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения с фазовым сдвигом 90° относительно синусоидальной деформации. Величины E' и G' характеризуют упругость материала при выбранной температуре и частоте воздействия, а величины E'' и G'' являются показателями его вязкости.

Из соотношений (3), (5) вычисляется тангенс угла механических потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} ; \operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

как отношение модуля вязкости к модулю упругости при деформациях растяжения или сдвига.

Наряду с ДМА-анализаторами, в которых применена схема трехточечного изгиба [4 – 9], широко используются крутильные маятники, работающие в режиме свободно затухающих крутильных колебаний в области линейной вязкоупругости. Например, в работах [6–8] экспериментально измеряют температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , G'' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$. Теория метода [6] дает для вычисления этих характеристик соотношения:

$$G' = F_g I (\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2), \quad (7)$$

$$G'' = 2F_g I (\alpha_k \omega_k - \alpha_0 \omega_0), \quad (8)$$

где ω_0 и α_0 – круговая частота и коэффициент затухания колебательной системы крутильного маятника системы без образца, ω_k и α_k – аналогичные параметры для системы с закрепленным образцом, F_g – форм-фактор, зависящий от геометрических размеров и

формы образца, а I – момент инерции колебательной системы.

Для ДМА исследований использовался обратный крутильный маятник, с помощью которого были получены температурные зависимости G' , G'' и $\tan \delta$ для четырех составов (рис. 3а, 4): эпоксидных композитов с содержанием активного разбавителя Этал-1 в количестве 0, 10 и 25% от массы и состава на основе эпоксидной смолы Этал-247. Немодифицированный состав эпоксидного композита, обладающий высокими прочностными показателями и недопустимой для получения требуемой глубины пропитки бетонных оснований вязкостью, принят в данном исследовании за эталон в качестве критерия для оценки требуемого уровня упруго-прочностных характеристик. Состав на основе эпоксидного связующего Этал-247 был выбран по причине высоких реологических характеристик (вязкость по ВЗ-4 составляет всего 367 сек.). Результаты исследования свойств данного состава приведены таблице 2.

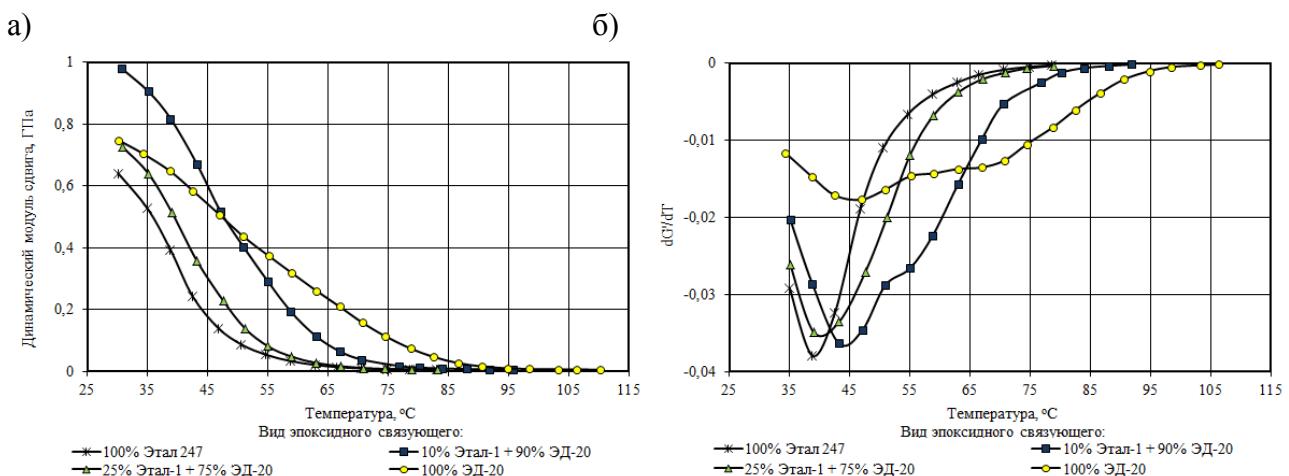


Рис. 3. Температурные зависимости динамического модуля сдвига (а) и его производной (б) составов эпоксидных композитов.

Таблица 2

Результаты исследования свойств эпоксидного композита на основе связующего Этал-247

| Исследуемые характеристики | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------|
| Предел прочности при растяжении, МПа | Модуль упругости при растяжении, МПа | Относительное удлинение | |
| | | при максимальной нагрузке | при разрыве, % |
| 36,3 | 427 | 7,6 | 8,5 |

По результатам проведенных исследований установлено, что переход связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход) сопровождается отчетливо выраженной областью уменьшения динамического модуля сдвига G' в интервале температур от 30 до 70÷85 °C (рис. 3а). Анализ температурных зависимостей тангенса угла механических потерь показал (рис. 4б), что увеличение доли активного разбавителя Этал-1

приводит к снижению температуры пика. Для композита на основе связующего Этал-247 зафиксирована наиболее низкая из всех исследуемых составов температура пика $tg \delta$.

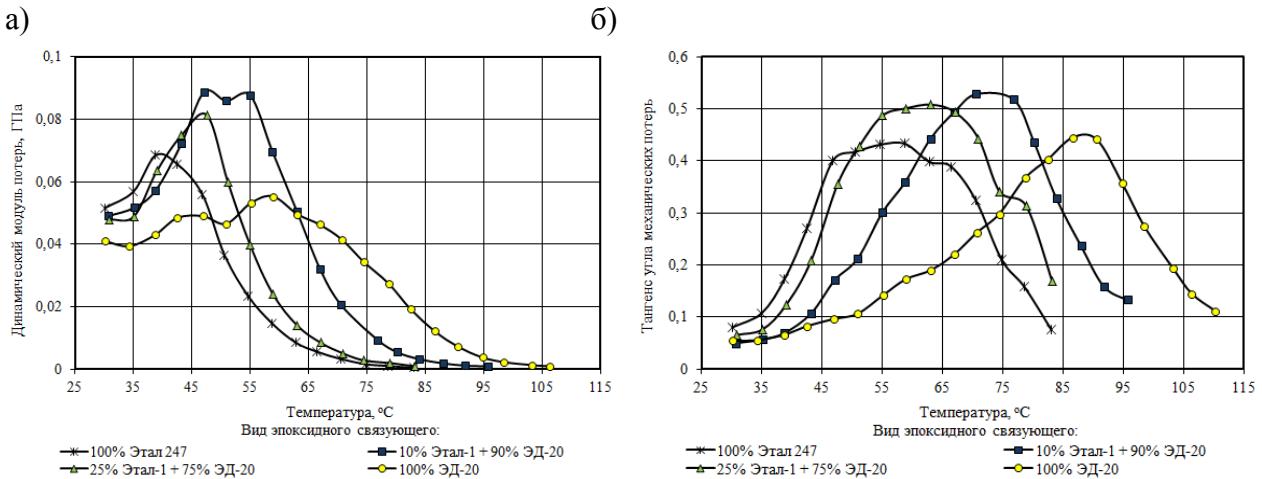


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) составов эпоксидных композитов.

При исследованиях вязкоупругих свойств и релаксационных процессов линейных и сетчатых полимеров в научной литературе широко используется тангенс угла механических потерь для интерпретации молекулярной подвижности локального и сегментального типа. Однако в [6] было отмечено, что несмотря на внешнюю аналогию пика $tg \delta$ с максимумом G'' (рис. 4б), ошибочно использовать этот показатель для интерпретации молекулярной подвижности, структурных и физико-химических превращений полимерных систем в области α -перехода. Тангенс угла механических потерь (6), всего лишь устанавливает количественное соотношение между величинами модуля вязкости и модулю упругости при выбранной температуре. Температура α -пика $tg \delta$ всегда наблюдается при более высокой температуре по сравнению с температурой стеклования определенной независимыми, например, дилатометрическими методами [6; 10].

Согласно [6], для получения характеристической температуры α -перехода зависимость $G''(T)$ следует представить в виде зависимости температурной производной динамического модуля сдвига $\partial G''/\partial T$ (рис. 3, б) и сравнить ее с температурной зависимостью G'' (рис. 4а). Экспериментально доказано [6; 8; 10–12], что температурные зависимости G'' и $\partial G''/\partial T$ с хорошей точностью аппроксимируются гауссовой функцией распределения. Например, зависимость $G''(T)$ подчиняется соотношению

$$G'' = A \times \sqrt{2\pi/\omega} \times \exp\left(-2 \times \left\{\frac{T - T_g}{\omega}\right\}^2\right) + y_0, \quad (9)$$

где A , ω , T_g и y_0 вычисляются при математической обработке.

Значения температуры стеклования, полученные из анализа соотношения (9), с хорошей точностью совпадают с температурой минимума производной $\partial G''/\partial T$ (см. табл. 3).

Таблица 3
Значения температуры стеклования, полученные различными способами

| Эпоксидное связующее | Температура стеклования, °C | |
|------------------------|------------------------------|-------|
| | по $\partial G''/\partial T$ | G'' |
| 100% Этал 247 | 39,4 | 40,5 |
| 10% Этал-1 + 90% ЭД-20 | 44,7 | 48,6 |
| 25% Этал-1 + 75% ЭД-20 | 41,8 | 45,9 |
| 100% ЭД-20 | 46,6 | 46 |

Таким образом, два независимых критерия (динамический модуль сдвига и модуль потерь) показывают одинаковую характеристическую температуру α -перехода, которую следует считать температурой стеклования связующего T_g .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Соломатов В. И., Селяев В. П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
3. Соломатов В. И., Селяев В. П., Соколова Ю. А. Химическое сопротивление материалов. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.
4. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
5. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 с.
6. Старцев О. В., Каблов Е. Н., Махоньков А. Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана. Серия «Машиностроение», специальный выпуск «Перспективные конструкционные материалы и технологии», 2011. – С. 104-113.
7. Филистович Д. В., Старцев О. В., Суранов А. Я. Автоматизированная установка для динамического механического анализа // Приборы и техника эксперимента,

2003. – № 4. – С. 163-164.

8. Старцев О. В., Филистович Д. В., Кузнецов А. А., Кротов А. С., Аниховская Л. И., Дементьева Л. А. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде // Перспективные материалы. – 2004. – № 1. – С. 109 – 114.
9. Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 102. – pp. 4291-4303.
10. Старцев В. О., Кротов А. С., Суранов А. Я., Старцев О. В. Спектрометрическая обработка результатов дилатометрических измерений полимерных композиционных материалов // Материаловедение. – 2009. – № 11. – С. 11-15.
11. Старцев О. В., Аниховская Л. И., Литвинов А. А., Кротов А. С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 428. – № 1. – С. 56-60.
12. Старцев О. В., Махоньков А. Ю., Молоков М. В., Ерофеев В. Т., Гудожников С. С. Исследование молекулярной подвижности и температуры стеклования полимерных композитов на основе древесины методами динамической механической спектрометрии // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 5 (часть 6). – С. 1177-1182.