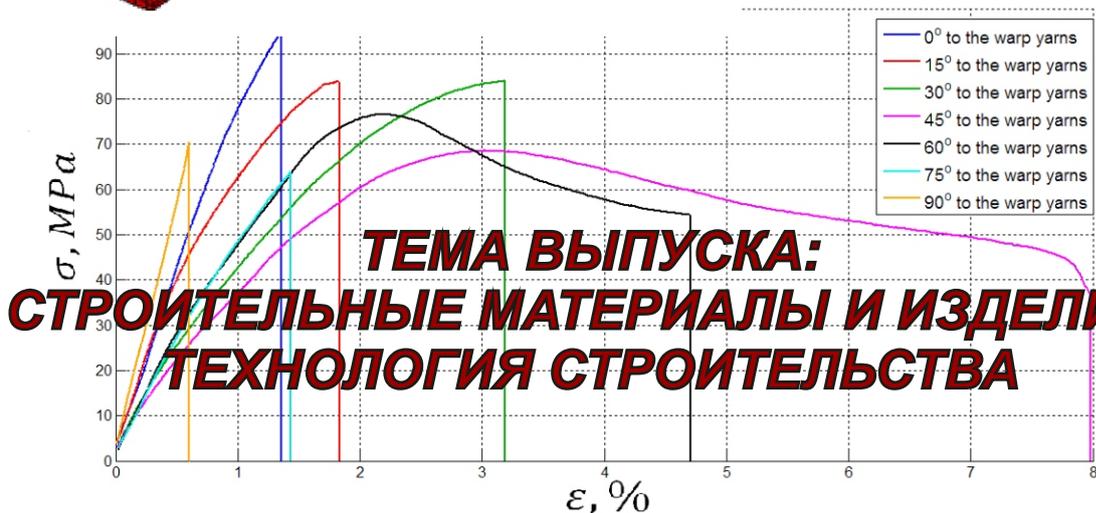
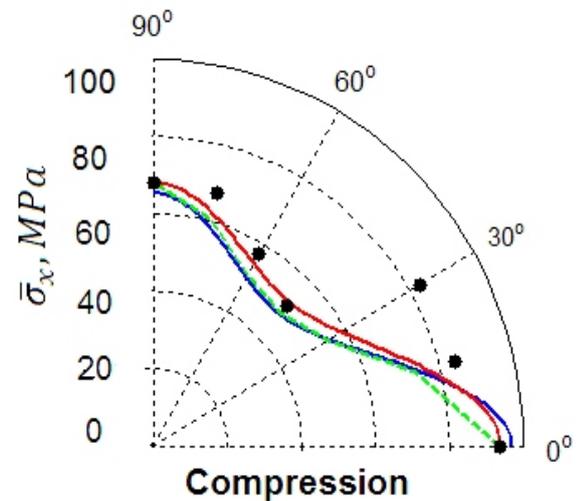
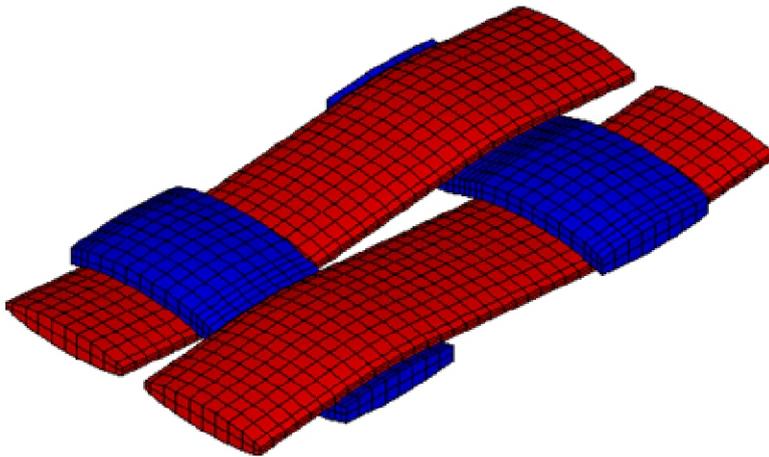
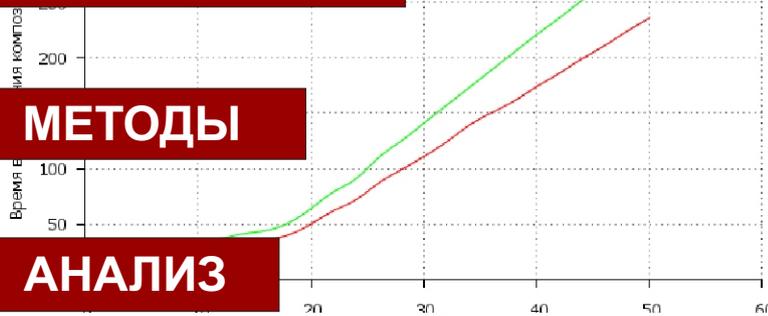


ИСПЫТАНИЯ

МЕТОДЫ

АНАЛИЗ



**ТЕМА ВЫПУСКА:
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ.
ТЕХНОЛОГИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет**



**Инженерно-строительный институт
Курсы повышения квалификации и профессиональной
переподготовки**

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29,
тел/факс: 552-94-60, www.stroikursi.spbstu.ru,
stroikursi@mail.ru

**Приглашает специалистов организаций, вступающих в СРО,
на курсы повышения квалификации (72 часа)**

Код	Наименование программы	Виды работ*
Курсы по строительству		
БС-01-04	«Безопасность и качество выполнения общестроительных работ»	п.1,2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14
БС-01	«Безопасность и качество выполнения геодезических, подготовительных и земляных работ, устройства оснований и фундаментов»	1,2,3,5
БС-02	«Безопасность и качество возведения бетонных и железобетонных конструкций»	6,7
БС-03	«Безопасность и качество возведения металлических, каменных и деревянных конструкций»	9,10,11
БС-04	«Безопасность и качество выполнения фасадных работ, устройства кровель, защиты строительных конструкций, трубопроводов и оборудования»	12,13,14
БС-05	«Безопасность и качество устройства инженерных сетей и систем»	15,16,17,18,19
БС-06	«Безопасность и качество устройства электрических сетей и линий связи»	20,21
БС-08	«Безопасность и качество выполнения монтажных и пусконаладочных работ»	23,24
БС-12	«Безопасность и качество устройства мостов, эстакад и путепроводов»	29
БС-13	«Безопасность и качество выполнения гидротехнических, водолазных работ»	30
БС-14	«Безопасность и качество устройства промышленных печей и дымовых труб»	31
БС-15	«Осуществление строительного контроля»	32
БС-16	«Организация строительства, реконструкции и капитального ремонта. Выполнение функций технического заказчика и генерального подрядчика»	33
Курсы по проектированию		
БП-01	«Разработка схемы планировочной организации земельного участка, архитектурных решений, мероприятий по обеспечению доступа маломобильных групп населения»	1,2,11
БП-02	«Разработка конструктивных и объемно-планировочных решений зданий и сооружений»	3
БП-03	«Проектирование внутренних сетей инженерно-технического обеспечения»	4
БП-04	«Проектирование наружных сетей инженерно-технического обеспечения»	5
БП-05	«Разработка технологических решений при проектировании зданий и сооружений»	6
БП-06	«Разработка специальных разделов проектной документации»	7
БП-07	«Разработка проектов организации строительства»	8
БП-08	«Проектные решения по охране окружающей среды»	9
БП-09	«Проектные решения по обеспечению пожарной безопасности»	10
БП-10	«Обследование строительных конструкций и грунтов основания зданий и сооружений»	12
БП-11	«Организация проектных работ. Выполнение функций генерального проектировщика»	13
Э-01	«Проведение энергетических обследований с целью повышения энергетической эффективности и энергосбережения»	
Курсы по инженерным изысканиям		
И-01	«Инженерно-геодезические изыскания в строительстве»	1
И-02	«Инженерно-геологические изыскания в строительстве»	2,5
И-03	«Инженерно-гидрометеорологические изыскания в строительстве»	3
И-04	«Инженерно-экологические изыскания в строительстве»	4
И-05	«Организация работ по инженерным изысканиям»	7

*(согласно приказам Минрегионразвития РФ N 624 от 30 декабря 2009 г.)

**По окончании курса слушателю выдается удостоверение о краткосрочном повышении
квалификации установленного образца (72 ак. часа)**

Для регистрации на курс необходимо выслать заявку на участие, и копию диплома об образовании по телефону/факсу: 8(812) 552-94-60, 535-79-92, , e-mail: stroikursi@mail.ru.

[Http://www.engstroy.spb.ru](http://www.engstroy.spb.ru) – полнотекстовая версия журнала в сети Интернет. Бесплатный доступ, обновление с каждым новым выпуском

Инженерно-строительный журнал

научно-прикладное издание

ISSN 2071-4726

Свидетельство о государственной регистрации: ПИ №ФС77-38070, выдано Роскомнадзором

Специализированный научный журнал. Выходит с 09.2008.

Включен в Перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ

Периодичность: 8 раз в год

Учредитель и издатель:

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Адрес редакции:

195251, СПб, ул. Политехническая, д. 29, Гидрокорпус-2, ауд. 227А

Главный редактор:

Вера Михайловна Якубсон

Научный редактор:

Николай Иванович Ватин

Литературный редактор:

Елена Викторовна Соболева

Редакционная коллегия:

д.т.н., проф. Н.В. Арефьев;
д.т.н., проф. М.И. Бальзанников;
к.т.н., проф. А.И. Боровков;
д.т.н., проф. Н.И. Ватин;
PhD, professor М. Вельжкович;
д.т.н., проф. А.Д. Гиргидов;
д.т.н., проф. Э.К. Завадская;
д.т.н., проф. В.В. Лалин;
д.т.н., проф. Б.Е. Мельников;
д.т.н., проф. Г.В. Несветаев;
д.т.н., проф. Р.Б. Орлович;
Dr. Sc. Ing., professor
Л. Пакрастиньш;
Dr.-Ing. Habil., professor
Х. Пастернак;
д.т.н., проф. А.В. Перельмутер;
к.т.н. А.Н. Пономарев;
д.ф.-м.н., проф. М.Х. Стрелец;
д.т.н., проф. О.В. Тараканов;
Dr.-Ing., professor Д. Унгерман.

Установочный тираж 1000 экз.

Материалы, отмеченные знаком ©, публикуются на правах рекламы

Подписано в печать 12.05.14
Формат 60x84/8, усл. печ. л. 11.
Заказ №1010

Отпечатано в типографии СПбГПУ.
СПб, ул. Политехническая, д. 29

Содержание**ТЕХНОЛОГИЯ**

Возможности СПДС Стройплощадки 4.0 на практическом примере 3

МАТЕРИАЛЫ

Бурдонов А.Е. Кинетические особенности вспенивания термореактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя 9
Барахтенко В.В. Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС 17

ИСПЫТАНИЯ

Неклюдова Е.А., Семенов А.С., Мельников Б.Е., Семенов С.Г. Экспериментальное исследование и конечно-элементный анализ упругих и прочностных свойств стекловолоконного композиционного материала (англ.) 25
Гиздатуллин А.Р., Хозин В.Г., Куклин А.Н., Хуснутдинов А.М. Особенности испытаний и характер разрушения полимеркомпозитной арматуры 40

АНАЛИЗ

Парута В.А. Механика разрушения системы «газобетонная кладка – штукатурное покрытие» 48
Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В., Самченко С.В., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция 56
Херманн П. Исследование свойств обычной и упрочненной цементной смеси на основе сульфоалюмината кальция (англ.) 63

МЕТОДЫ

Перцева О.Н., Никольский С.Г. Возможный ускоренный метод для определения морозостойкости бетона (англ.) 71
Серова Т.А., Титова Ю.А., Шенин Ю.Д. Химический метод оценки степени биодеградации древесины конструктивных элементов 77

© ФГБОУ ВПО СПбГПУ, 2014

На обложке: иллюстрации авторов к статьям выпуска

Контакты:

Тел. +7(812)535-52-47 E-mail: engstroy@inbox.ru Web: [Http://www.engstroy.spb.ru](http://www.engstroy.spb.ru)

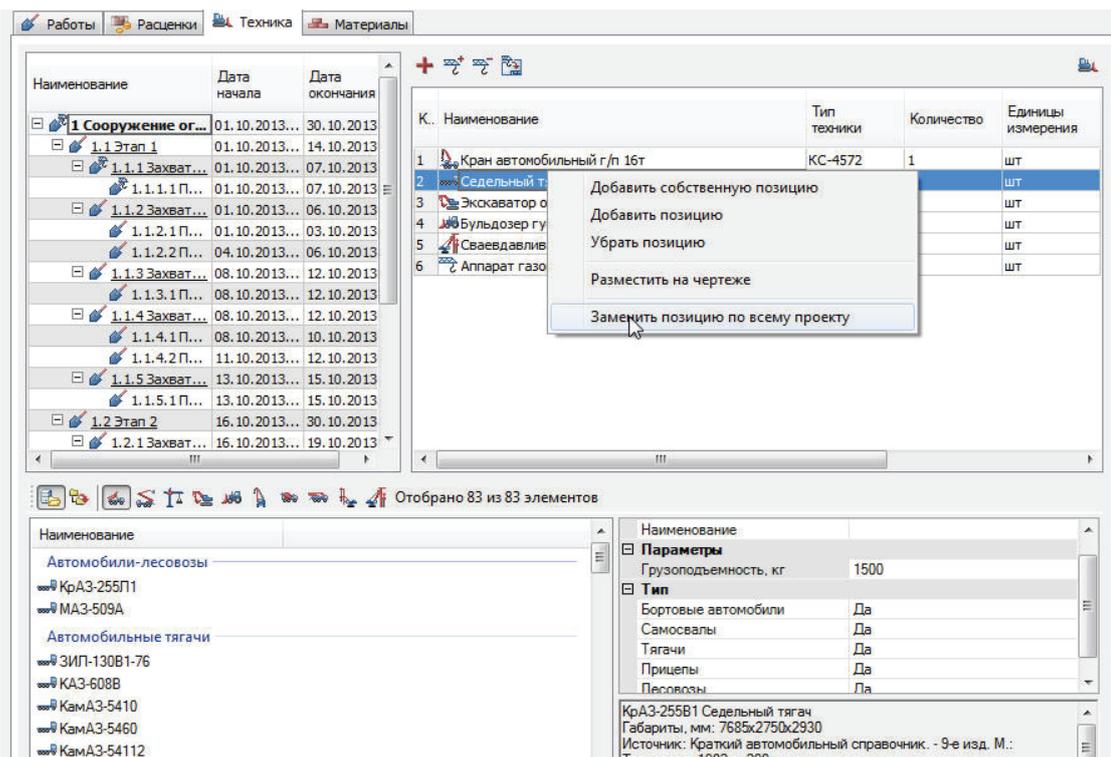
P

Возможности СПДС Стройплощадки 4.0 на практическом примере

Каждый запроектированный объект реализуется на строительной площадке. И чем более замысловатое здание или сооружение, тем сложнее организм, где все должно быть создано своевременно, на своем месте и в нужном объеме. От этого зависит качество возводимого объекта и время, затрачиваемое на строительство. Компания «Магма-Компьютер» выпускает новую версию программы СПДС Стройплощадка 4.0, позволяющую разрабатывать разделы ПОС (проекты организации строительства), ППР (проекты производства работ), ТК (технологические карты), ГНБ (горизонтально направленное бурение). Это приложение постоянно расширяет сферу своего применения. На сегодняшний день она работает на любой из трех платформ: паоCAD, AutoCAD, ZWCad, что позволяет активно применять их по всей России, в Казахстане, Украине и других странах.

Сейчас очень актуально создание не просто чертежей проектируемого объекта, но и формирование его информационной модели (BIM). Постепенно эта технология придет и на строительную площадку. Уже сейчас наша компания предлагает наполнить информацией каждый объект, каждую линию на чертеже. Осталось в прошлом использование CAD-продуктов лишь в качестве удобных кульманов. Пришло время умных параметрических объектов, позволяющих быстрее, качественнее и точнее проектировать, а также посредством гибкой возможности редактировать уже созданные объекты и проекты в целом, исключая возможность появления мелких досадных ошибок и неточностей.

Программа СПДС Стройплощадка позволяет выстроить строительные процессы для самых разных объектов: небольших зданий или сооружений; зданий, проектируемых в стесненных городских условиях; крупномасштабных объектов, рассчитанных на несколько этапов и очередей строительства. Менеджер проектов обеспечит сбор информации из нескольких DWG-файлов, объединит ее в четко выстроенную иерархию работ, которые создаются пользователем или берутся из предоставленных баз ГЭСН и ЕНиР. Им назначаются даты выполнения, объем и единицы измерения, количество необходимых рабочих. Разные вкладки Менеджера проектов используют единый список работ, но предоставляют более подробную информацию о стоимости, технике, строительных материалах.



На вкладке *Техника* используемая техника назначается на работы в Менеджере проектов, а затем размещается на чертежах. Хотя возможно и наоборот: сначала отрисовываем стройгенплан, а затем назначаем на работы технику из проекта. Эта взаимосвязь предоставляет существенные преимущества при необходимости заменить, например, один тягач на другой. Команда *Заменить позицию по всему проекту* переназначит данную позицию на всех работах, а также заменит все графические отображения данной техники на всех чертежах и во всех DWG-файлах, относящихся к текущему проекту.

С каждой новой версией расширяется база объектов. И на данный момент она содержит следующие виды строительной техники:

- грузоподъемную (башенные, автомобильные, пневмоколесные и гусеничные краны);
- землеройную;
- отвальную;
- трубоукладочную;
- сваебойную;
- технику для бурения;
- бетоносмесительную;
- бетононасосную;
- автоподъемную;
- автомобильную.

Если все же какой-то конкретный кран или подъемник не обнаружился, то этот пробел несложно восполнить. В СПДС Стройплощадку входит приложение СПДС, где можно использовать инструмент *Мастер объектов*, позволяющий пользователю в любой момент пополнить базу параметрических объектов самостоятельно. Кроме того, разработчик постоянно обновляет базы по заявкам. Все эти дополнения к базе доступны на сайте spds.ru.

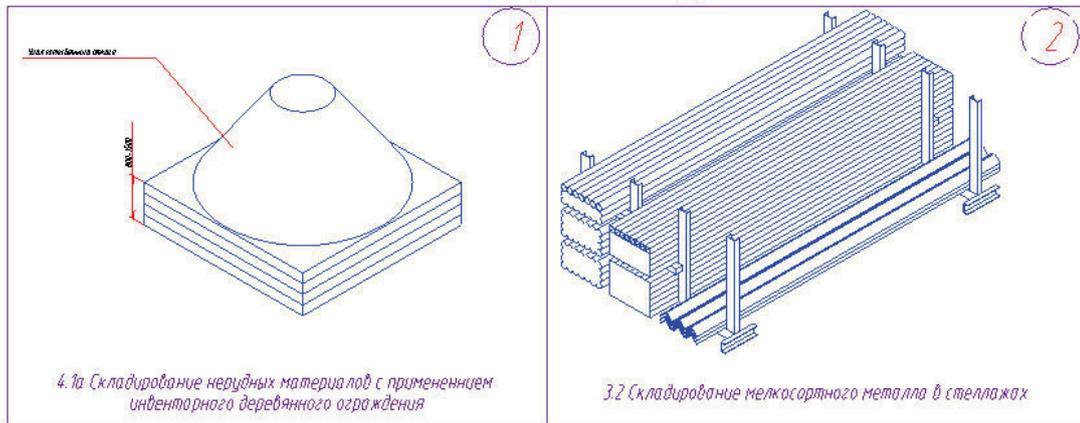
Вкладка *Материалы* в Менеджере проектов является одной из новых функций СПДС Стройплощадки 4.0. Она позволяет назначать на работу требуемые материалы. Позицию материала можно взять из предоставляемой базы либо создать свою. Она обладает всеми необходимыми параметрами, чтобы в дальнейшем рассчитать площади для складирования и отрисовать рекомендуемые схемы складирования грузов. Кроме того, эти материалы могут быть размещены на стройгенплане в виде объектов складирования, а их фактическая площадь будет учитываться Менеджером проектов.

Скриншот интерфейса программы СПДС Стройплощадка 4.0. В центре экрана отображается таблица с данными о материалах. Слева находится панель с иерархическим списком объектов проекта, а в нижней части — таблица нормативных источников.

Наименование	Код	Продолжител... потреблен...	Единицы измерения	Общая потребность, Ед.Изм.	Дневная потребнос...	Козс по...	Козс по...	Норма хранения ...	Норма складиро...	Способ хранения
Силикатные материалы										
1 Цемент	000-1	37	м3	240	6.49	1.1	1.3	14	0.04	Закреть...
Нерудные ископаемые										
2 Щебень, гравий	000-2	37	м3	120	3.24	1.1	1.3	10	2.43	Открыт...
3 Песок	000-4	37	м3	200	5.41	1.1	1.3	10	3.5	Открыт...
Опалубка										
4 Опалубка	000-3	37	м2	150	4.05	1.1	1.3	10	12.14	Открыт...
Стальные изделия										
5 Арматура	000-5	37	т	8	0.22	1.1	1.3	18	0.77	Открыт...

Наименование	Нормативный источник	Единицы измерения	Высота складиро...	Норма складиро...	Коэффициент проходов
Стальные изделия					
Арматура	normacs://normacs.ru/19EF	т		0.71-0.83	1.3
Сталь арматурная	normacs://normacs.ru/19EF	1 млн. руб		0.44	1.6
Сталь-прокат и сталь сортовая	normacs://normacs.ru/19EF	т		0.56-0.8	1.3
Трубы диаметром более 500 мм	normacs://normacs.ru/19EF	т		0.4-0.71	1.3
Трубы диаметром до 500 мм	normacs://normacs.ru/19EF	т		0.4-0.71	1.3
Сборные железобетонные и бетонные конструкции и дет...					
Балки бетонные	Рекомендации...	м3	2.5-3	2.2-2.5	1.3

Схемы складирования грузов



Обратимся к практике. На примере проекта «Строительство подземного перехода» рассмотрим создание стройгенплана и технологической карты на забивание шпунта. Сложность этого проекта заключается в том, что строительство осуществляется на одной из центральных улиц города с высокой плотностью застройки и существующими коммуникациями, и при этом движение автотранспорта по ней было решено не перекрывать.

Перечень работ был разбит на этапы и захватки, что в дальнейшем позволило создать календарный план производства работ или какой-либо другой отчет на конкретный этап. Организация, выполняющая строительство перехода, решила, что забивание шпунта «Ларсен-500» будет производиться самодельной сваевдавливающей установкой «СВУ-1». Соответственно, для внесения этой техники в проект был создан объект в базе СПДС Стройплощадки.

Проект Вид Расчеты Отчеты Помощь

Работы Расценки Техника Материалы

Наименование	Объем работ	Единицы измерения	Дата начала	Дата окончания
1 Сооружение ограждения строительных котлованов	0		01.10.2013...	30.10.2013
1.1 Этап 1	0		01.10.2013...	14.10.2013
1.1.1 Захватка 1	0		01.10.2013...	07.10.2013
1.1.1.1 Погружение сваевдавливающе...	67	шт	01.10.2013...	07.10.2013
1.1.1.2 Погружение сваевдавливающе...	23	шт	01.10.2013...	06.10.2013
1.1.1.2 Погружение сваевдавливающе...	27	шт	04.10.2013...	06.10.2013
1.1.3 Захватка 2	0		08.10.2013...	12.10.2013
1.1.3.1 Погружение сваевдавливающе...	40	шт	08.10.2013...	12.10.2013
1.1.4 Захватка 2 (ночной)	0		08.10.2013...	12.10.2013
1.1.4.1 Погружение сваевдавливающе...	25	шт	08.10.2013...	10.10.2013
1.1.4.2 Погружение сваевдавливающе...	6	шт	11.10.2013...	12.10.2013
1.1.5 Захватка 3	0		13.10.2013...	15.10.2013
1.1.5.1 Погружение сваевдавливающе...	27	шт	13.10.2013...	15.10.2013
1.2 Этап 2	0		16.10.2013...	30.10.2013
1.2.1 Захватка 1	0		16.10.2013...	19.10.2013
1.2.1.1 Погружение сваевдавливающе...	31	шт	16.10.2013...	19.10.2013
1.2.2 Захватка 2	0		20.10.2013...	23.10.2013
1.2.2.1 Погружение сваевдавливающе...	39	шт	20.10.2013...	23.10.2013
1.2.3 Захватка 3	0		24.10.2013...	27.10.2013
1.2.3.1 Погружение сваевдавливающе...	33	шт	24.10.2013...	27.10.2013

Наименование: Классификатор ГЭСН

Единицы измерения: Номер по стандарту: ГЭСН 2001-01

Параметр: Значение

Название: 1.1.1.1 Погружение сваевдавливающе...

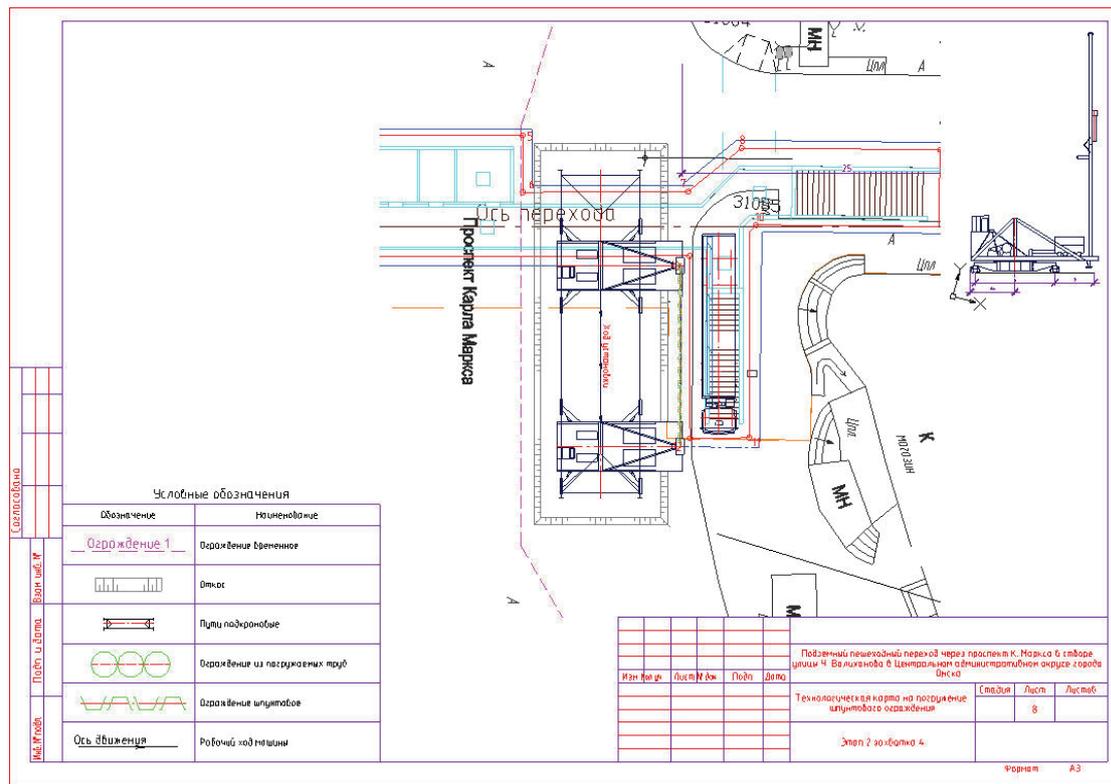
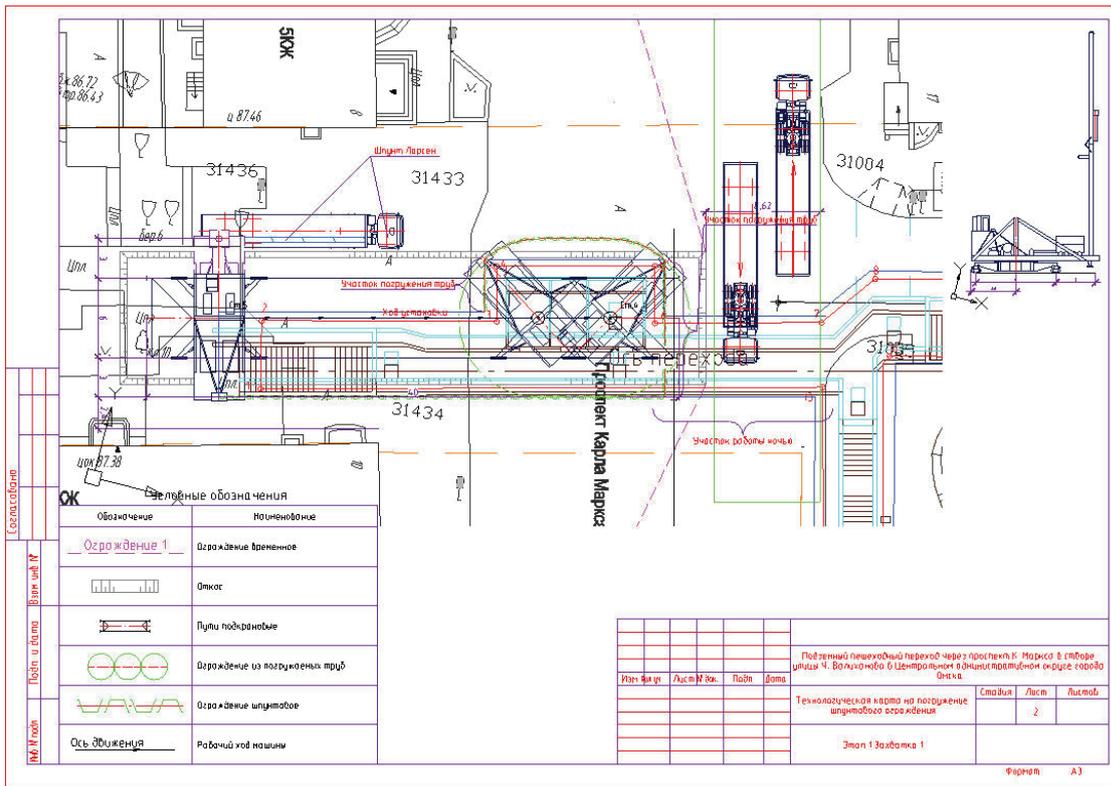
Даты: Дата начала: 01.10.2013 08:00; Дата окончания: 07.10.2013 18:00

Объем работ: Единицы измерения: шт; Объем работ: 67; Стоимость: 0; Количество perso...: 0; Число смен за пер...: 1

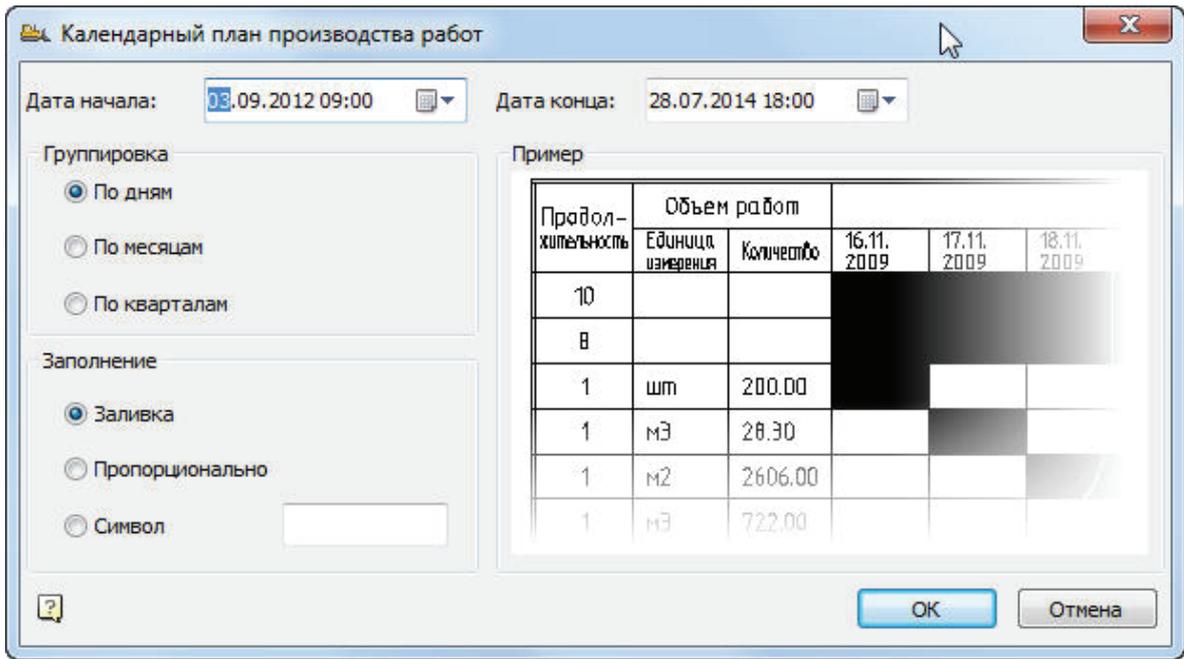
Норматив: Стиль: Позиция; Номер по стандарту: 05-01-012

Примечание: Состав: 01. Проверка зазоров, маркировка и разметка свай. 02. Изготовление винтовых свай. 03. Подача свай к месту погружения. 04. Погружение маячных свай и установка направляющих схваток. 05. Установка и снятие вибропогружателя. 06. Погружение свай. 07. Снег

После назначения на «Сооружение ограждения строительных котлованов» сваевдавливающей установки и тягача их разместили на плане котлована. В связи с ограниченностью пространства подкрановые пути СВУ-1 для каждой захватки устанавливаются по-разному (что и отображено в листах проекта). Откосы, ограждения, существующие и временные здания также нанесены с помощью объектов Стройплощадки.



Затем таблица условных обозначений, экспликации зданий и сооружений формируются автоматически. На основе информации из Менеджера проектов создаются календарные план производства работ, календарный график потребности в машинах и механизмах и прочие отчеты, что существенно экономит время проектировщика, которому больше не требуется высчитывать их «вручную».



На другом примере стройгенплана на возведение жилого дома в стесненных условиях городской застройки можно увидеть варианты работы с опасными и рабочими зонами кранов и временными дорогами.

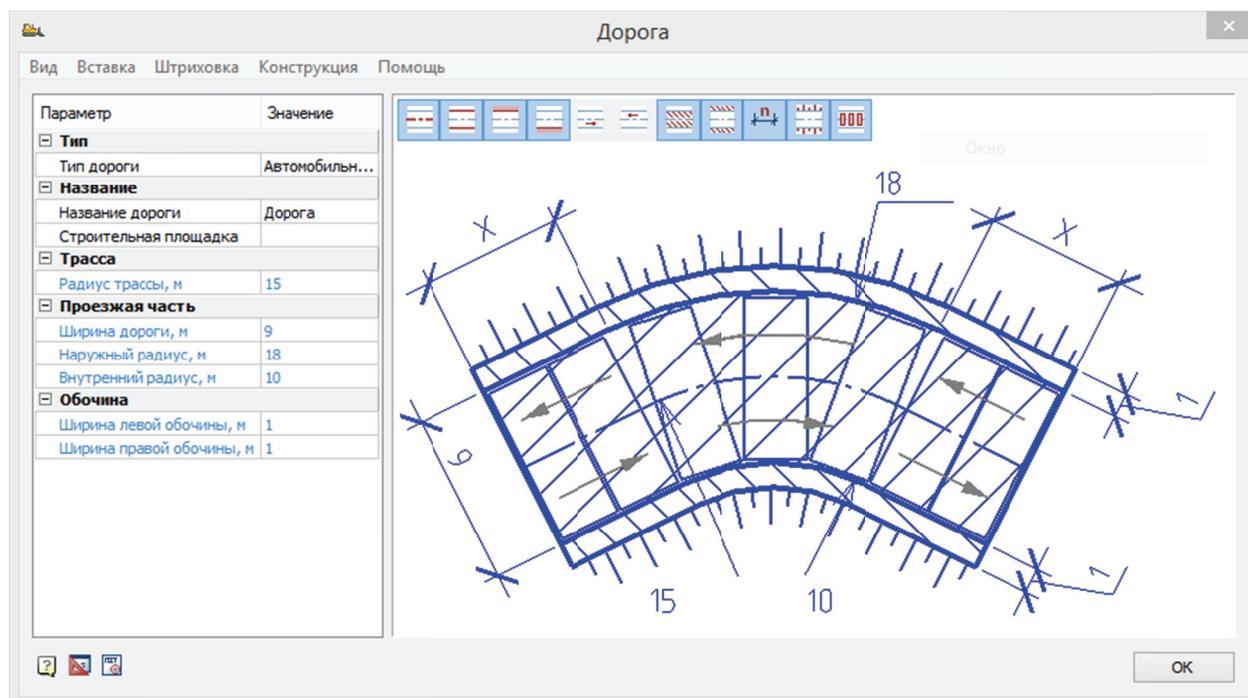
№ п/п	Исполнение	Количество	Размеры (м)	Срок, кол. объектов
1	рабочая зона 12 метров	2	6x3	Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
2	рабочая зона 6 метров	2	6x3	Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
3	защитная зона	2	15x15	100-120 м. Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
4	зона для складирования материалов, оборудования и других работных объектов	2	6x3	100-120 м. Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
5	зона для складирования материалов	1	6x3	Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
6	кран	4	6x2	100-120 м. Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
7	рабочая зона под краном высотой до 6,30 м	1	6,2x4,92	до 3,00 м. Максимальная высота подъема груза, м: 120-122
8	защитная зона высотой до 6,30 м	1	2,6x 1,76	Максимальная высота подъема груза, м: 120-122

Технические характеристики крана КС-4036:
 КС-4036 Кран башенный 4/7 т
 Габариты в рабочем положении, мм: 3280x6000x4520
 Максимальная грузоподъемность, кг: 3000
 Максимальная высота подъема груза, м: 4500
 Максимальная длина грузовой стрелы, м: 3000
 Потребляемая мощность, кВт: 120
 Производитель: Навальковский краностроительный завод

В рамках этого проекта инженеры использовали возможности изменения контура зон. По умолчанию программа строит рабочую, монтажную и опасную зоны работы крана автоматически в зависимости от вылета крюка и габаритов груза. Но при необходимости их контур можно отредактировать (добавить к контуру, вычистить из контура) или перезадать заново. Рассчитываются зоны в соответствии с нормами и строятся соответствующим образом:

- опасная зона работы крана;
- опасная зона падения предмета со здания;
- опасная зона работы грузовых подъемников;
- опасная зона работы грузопассажирских подъемников;
- опасная зона работы экскаватора.

Программа предоставляет богатый инструментарий для проектирования временных дорог. Существует база условных обозначений для различных видов автомобильных и железных дорог с заданием радиусов, непосредственной шириной дорог и обочин, нанесением размеров, откосов, параметров раскладки бетонных плит в конструкции дороги.



В представленном проекте выполнена временная автомобильная дорога и площадка для разворота. СПДС Стройплощадка предлагает несколько вариантов площадок для разворота и уширений. Перекрестки дорог формируются автоматически, но при необходимости их параметры изменяются. База дорожных знаков и знаков безопасности послужит полезным подспорьем при проектировании документации по организации дорожного движения.

Специализированное решение СПДС Стройплощадка позволяет сэкономить время при создании автоматических отчетов на основе ее объектов, упростить создание и редактирование как графической части проекта, так и пояснительной записки, а экспорт в «Гранд-Смету» обеспечит передачу данных в удобном формате для создания сметной документации.

Ольга Артемьева,
начальник отдела развития программного обеспечения «Магма-компьютер»

E-mail: artemyeva@mcad.ru

Кинетические особенности вспенивания термореактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

*Аспирант А.Е. Бурдонов,
Иркутский государственный технический университет*

Аннотация. В данной статье представлено исследование зависимостей влияния наполнителя в виде золы уноса, температуры смеси и других факторов на кинетические характеристики вспенивания композиционных материалов на основе смеси термореактивных полимеров (фенолформальдегидных смол различных марок), золы уноса и специальных модифицирующих добавок.

В статье показаны продолжительность, кратность вспенивания, а также период индукции композиции в зависимости от количества используемого наполнителя и других технологических параметров. Выявлено, что для получения композита однородной равномерной структуры минимальная толщина слоя, заливаемого в деревянную форму ($S = 1 \text{ м}^2$), должна составлять не менее 4 мм. Реакция с золой уноса ТЭЦ-9 (ОАО «Иркутскэнерго», г. Ангарск) начинается на 27 % раньше, чем при использовании золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ. На основе полученных данных разработаны математические модели, выражающиеся уравнениями регрессии.

Ключевые слова: теплоизоляция; кинетика вспенивания; зола уноса; смола фенолформальдегидная; наполнитель; композиционные материалы

В настоящее время как в России, так и за рубежом широко распространены наполненные композиционные пеноматериалы [1, 2]. Введение наполнителей обеспечивает снижение расхода дефицитных, дорогостоящих полимеров, способствует повышению прочности и стойкости к воздействию высоких температур и влаги и улучшению других показателей [3–6].

В качестве наполнителей для производства полимерно-минеральных композитов можно использовать практически все известные в природе материалы [7–10]. Существует множество исследований по введению измельченных отходов пенопластов и пластмасс, древесной муки, стружки, крахмала, песка, стекловолокна, различных отходов металлургической и энергетической промышленности в композиционные материалы [11, 12, 13].

Во всех случаях к материалам, используемым для производства композитов, предъявляются специальные требования. Выбор дисперсных наполнителей в первую очередь определяется формой, размерами частиц и их распределением. Достаточно важным параметром с точки зрения эффективности действий дисперсных веществ является их удельная поверхность. Существенное влияние на процесс получения высоконаполненных полимерных композиций оказывает характер упаковки частиц. Для достижения минимального незанятого объема смешивают различные фракции наполнителя. При подборе фракций учитывают тот факт, что упаковка наиболее крупных частиц определяет общий объем системы. Более мелкие частицы занимают пустоты между более крупными, при этом суммарный объем не увеличивается [14].

Применение наполнителей различного происхождения дает возможность с использованием одной и той же полимерной составляющей получить ряд материалов с разными свойствами. Существует большое количество веществ [15], которые не влияют на физико-механические характеристики композита и при этом снижают его стоимость.

Для создания композиционных материалов необходимо определить требования к структуре полимерной смеси и наполнителя, а также выбрать оптимальный для использования в определенных сферах промышленности состав, обеспечивающий требуемые прочностные и эксплуатационные свойства [16, 17, 18].

Многие минеральные отходы по своим техническим свойствам, химическому составу и эксплуатационным характеристикам близки к природному сырью. В некоторых случаях промышленные минеральные отходы имеют ряд преимуществ. Их применение в производстве строительных материалов является одним из основных направлений снижения материалоемкости производства. В то же время снижение объемов разрабатываемого природного сырья и утилизация отходов имеют существенное эколого-экономическое значение [19]. В ряде случаев Бурдонов А.Е. Кинетические особенности вспенивания термореактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

использование сырья из отвалов промышленных предприятий практически полностью удовлетворяет потребности отрасли в природных ресурсах.

Одним из наиболее крупнотоннажных является отход теплоэнергетического комплекса – зола уноса, представляющая собой тонкодисперсный порошок. Она достаточно широко используется во многих отраслях народного хозяйства [20, 21, 22].

Введение наполнителей в полимерную систему меняет параметры пенообразования смеси. Изучение данных свойств необходимо для правильного построения технологического процесса производства композиционных материалов. В мировой и отечественной литературе нет полных данных для расчета и выявления кинетических зависимостей вспенивания смеси. Необходимо отметить тот факт, что представленный в работе наполнитель до сих пор никогда не использовался при производстве полимерно-минеральных композиций. Учитывая перспективность использования золы уноса при производстве строительных материалов различного назначения, можно утверждать, что изучение кинетических характеристик вспенивания композиционной смеси является необходимым и актуальным.

Целью работы является выявление зависимости кинетических характеристик вспенивания полимерной композиции на основе смеси термореактивных смол от степени наполнения композиции золой уноса, ее начальной температуры и толщины заливаемого слоя композиции. Теплоизоляционные материалы на основе данных композиций разработаны сотрудниками Иркутского государственного технического университета [23].

Экспериментальная часть

В качестве связующей матрицы для композиции использовались фенолформальдегидные смолы различных марок, эмульгатор, катализатор, отвердитель и газообразователь. В качестве наполнителя использовались золы уноса от сжигания углей на Усть-Илимской ТЭЦ и ТЭЦ-9 (филиалы ОАО «Иркутскэнерго», г. Ангарск).

Гранулометрический состав используемых зол представлен в таблицах 1 и 2 [24, 25]. Твердость частиц золы составляет 4–6 по шкале Мооса [26]. Элементный состав и удельная эффективность активности ЕРН используемых зол уноса приведены в работе [27].

Таблица 1. Гранулометрический состав золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ (ISO 13320-2009)

Класс крупности, мм	> 0,315	0,25–0,315	0,14–0,25	0,10–0,14	0,08–0,10	0,05–0,08	0,02–0,05	0,01–0,02	< 0,01
Фракция, %	1,5	0	1,48	3,84	3,84	11,92	34,47	23,84	19,11

Зола уноса имеет достаточно широкое распределение частиц по размерам. Преобладают фракции < 80 мкм, из которых около 35% – частицы от 20 до 50 мкм, 19% – менее 10 мкм. Фракции > 80 мкм представлены в незначительном количестве.

Таблица 2. Гранулометрический состав золы уноса ТЭЦ-9 (ISO 13320-2009)

Класс крупности, мм	> 0,315	0,25–0,315	0,14–0,25	0,10–0,14	0,08–0,10	0,05–0,08	0,02–0,05	0,01–0,02	< 0,01
Фракция, %	0,50	0,00	1,49	4,88	5,57	16,82	36,32	17,81	16,61

Гранулометрический состав зол уноса, полученных на ТЭЦ-9 и Усть-Илимской ТЭЦ, отличается незначительно. Эксперимент проводился с использованием указанных наполнителей в объеме 40%. Условия получения: температура – 21 °С, атмосферное давление – 101,4 кПа, относительная влажность – 56%.

При заливке композиции в формы было замечено, что на продолжительность процесса пенообразования влияет толщина заливаемого слоя композиции (рис. 1).

Активность представленных в работе систем характеризуется временными параметрами вспенивания, которые являются прямым следствием скоростей химических реакций реагирующих компонентов, образующих полимерную основу композита. Эти скорости зависят как от катализа, так и от температуры.

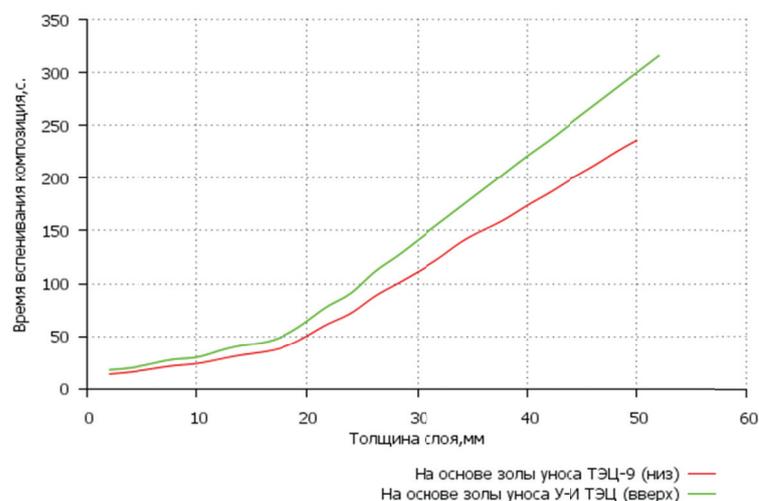


Рисунок 1. Зависимость продолжительности процесса вспенивания от толщины заливаемого слоя полимерно-минеральной композиции

Во время вспенивания полимерно-минеральной композиции выделяется большое количество тепла. Эффект вспенивания возрастает, если выделившееся тепло не отводится интенсивно стенками формы. В противном случае значительная часть энергии расходуется на ее нагрев.

Вследствие этого композит, получаемый в формах из материала с низкой теплопроводностью, например из дерева, имеет меньшую плотность, чем материалы, получаемые в металлических формах. Для получения материала однородной равномерной структуры минимальная толщина слоя, заливаемого в деревянную форму, должна составлять не менее 4 мм (удельная теплоемкость сосны – 2,72 кДж/(кг*К)).

Повышение толщины заливаемого слоя более 20 мм незначительно меняет процесс получения композиции, если площадь заливаемой поверхности не превышает 1 м². Вспенивание композиции с использованием золы уноса ТЭЦ-9 происходит раньше. При увеличении толщины заливаемого слоя композиции на 1 мм время вспенивания увеличивается на 4,4 секунды, композиции с использованием золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ – на 4,9 секунды.

Математические модели зависимости продолжительности процесса вспенивания от толщины заливаемого слоя полимерно-минеральной композиции с использованием золы уноса ТЭЦ-9 (1) и золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ (2) выражаются уравнениями регрессии:

$$t = -0,002n^3 + 0,2296n^2 - 2,1613n + 21,624 \quad (1)$$

$$t = -0,0026n^3 + 0,2916n^2 - 2,7449n + 27,463 \quad (2)$$

где t – продолжительность процесса вспенивания композиции, сек;
 n – толщина заливаемого слоя полимерно-минеральной композиции, мм.

С уменьшением толщины заливаемого слоя из-за теплоотвода через стенки формы температура в сердцевине смеси уменьшается. При использовании термостатируемых форм в краевой зоне (зоне контакта композиции со стенками) поддерживается температура, близкая к заданной температуре термостатирования. Данный показатель ниже, чем в середине образца.

В связи с этим при получении композиции устанавливается температурный градиент по толщине образца и, как следствие, имеют место разные скорости химического взаимодействия и газообразования. В центральной части заливаемого композита реакции проходят быстрее, чем в краевой зоне. В готовом изделии это выражается образованием поверхностной корки с более высокой плотностью в сравнении с плотностью композита в центральной части образца. Формированию поверхностной корки способствует также давление, развиваемое в форме

вспенивающейся композицией. Данные условия влияют на форму получаемых изделий при свободном вспенивании.

Отсюда можно сделать вывод, что одним из важнейших факторов производства теплоизоляционного материала на основе смеси термореактивных смол, золы уноса и различных аддитивов является температура композиции. На рисунке 2 представлена зависимость влияния температуры композиции на кратность ее вспенивания.

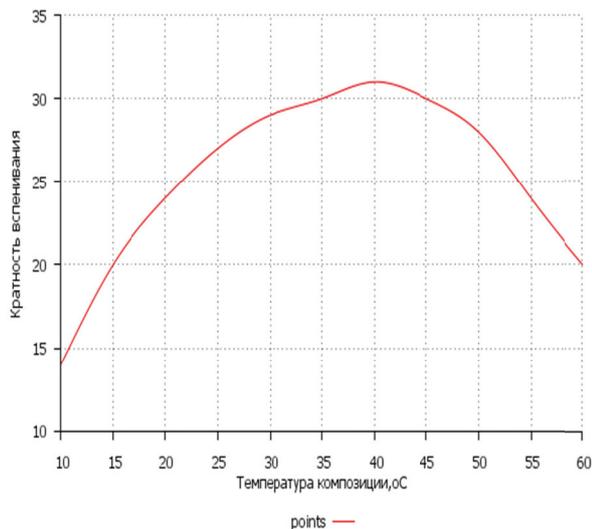


Рисунок 2. Зависимость кратности вспенивания полимерно-минеральной композиции от ее начальной температуры

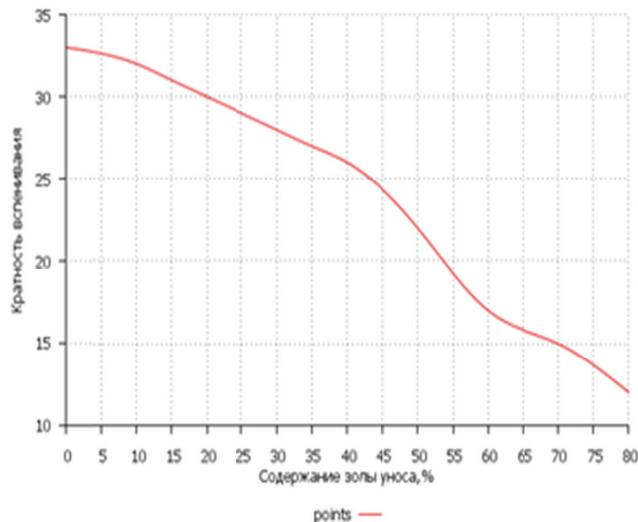


Рисунок 3. Зависимость кратности вспенивания от содержания золы уноса

Полученные данные (рис. 2), несомненно, можно отнести к достоинствам композиции. Изменяя ее температуру, можно регулировать кратность вспенивания материала, тем самым изменять свойства получаемых теплоизоляционных композитов. Анализируя представленный график (рис. 2), можно сказать, что производство изделий на основе данной композиции при температуре ниже 10 °C из-за больших потерь тепла является экономически невыгодным. Кратность вспенивания увеличивается в промежутке от 10 до 30 °C. В данном температурном диапазоне кратность вспенивания возрастает в среднем на 2,7 % при нагревании композиции на 1 °C. При этом кратность вспенивания при температуре от 31 до 40 °C возрастает на 0,7 % на каждый градус нагрева.

Увеличение температуры композиции выше 40 °C уменьшает кратность вспенивания материала за счет увеличения скорости отверждения материала и повышения давления внутри газовых пузырьков. Кратность вспенивания материала снижается в среднем на 1,8 % на каждый градус нагрева смеси.

Математические модели зависимости кратности вспенивания полимерно-минеральной композиции от ее начальной температуры (3) и зависимость кратности вспенивания от содержания золы уноса (4) выражаются уравнениями регрессии:

$$r = 5E - 07T^5 - 9E-05T^4 + 0,0064T^3 - 0,2222T^2 + 4,4285T - 13,636 \quad (3)$$

$$r = -0,0028x^2 - 0,0823x + 33,032 \quad (4)$$

где r – кратность вспенивания композиции;
 T – начальная температура композиции, °C;
 x – содержание золы уноса, %;
 E – 2,718.

Как показала практика, на кратность вспенивания влияет не только температура композиции, но и содержание наполнителя, в нашем случае им является зола уноса ТЭЦ-9 (рис. 3).

Без использования золы композиция имеет кратность вспенивания 32–34. При содержании золы в композиции, равном 60 %, кратность вспенивания снижается в 2 раза и составляет 16–18. При этом композиция получает достаточно высокие физико-механические характеристики (предел прочности при изгибе 0,7 МПа). При увеличении концентрации золы уноса на 1 % кратность вспенивания снижается на 0,3. При введении свыше 69 % золы уноса вспенивание не происходит, а образуется спекшаяся непористая масса с очень высокими физико-механическими характеристиками. Данный факт объясняется тем, что зола уноса пропитывается полимером, и значительная его часть не используется при вспенивании композиции.

Кинетические характеристики пенообразования (индукционный период, время подъема пены и т. д.) газонаполненных композитов являются важнейшими факторами при выборе оптимальных рецептов и в исследовании механизма процесса вспенивания [28].

От правильного выбора компонентов зависит не только нормальное протекание процесса пенообразования, но и структура, а следовательно, и свойства вспененного материала [29]. Для придания композиту пенистой структуры нужно, чтобы во время вспенивания массы стенки ячеек обладали необходимой прочностью и не разрушались под давлением расширяющихся газов, показатель которых имеет прямую зависимость от температуры.

На рисунках 4, 5 представлены зависимости периода индукции от содержания наполнителя в смеси и первоначальной температуры композиции.

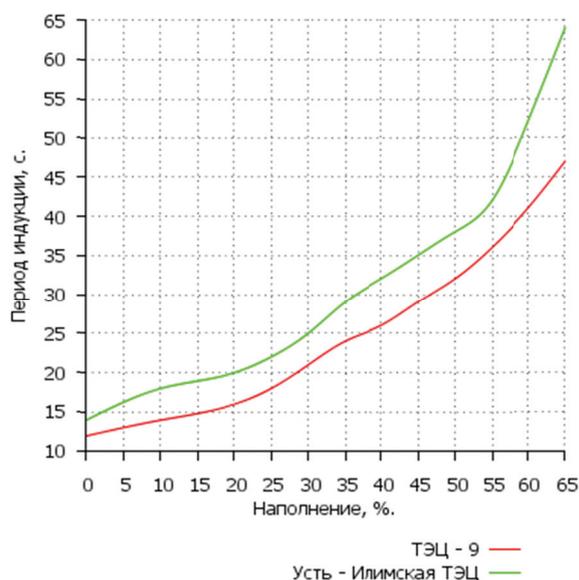


Рисунок 4. Зависимость периода индукции от содержания наполнителя

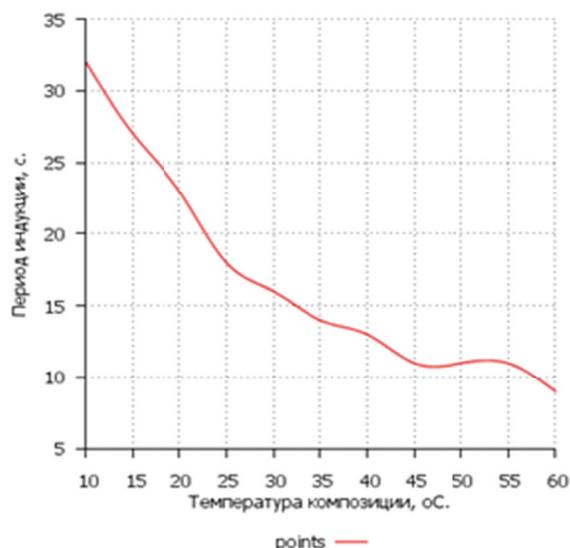


Рисунок 5. Зависимость периода индукции от начальной температуры композиции

Как известно, период индукции указывает на сложный химический или физико-химический характер явления в ходе реакции [30, 31, 32]. При увеличении концентрации золы уноса в композиции изменяется скорость образования конечных продуктов. В нашем случае зола уноса является ингибитором, препятствующим развитию цепной реакции.

Из полученных данных (рис. 4) видно, что зола уноса ТЭЦ-9 заметно менее активная, чем зола Усть-Илимской ТЭЦ. Реакции с ней начинаются на 27 % раньше, чем при использовании золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ. Возможно, данный факт обусловлен более высокой сорбционной способностью наполнителя, либо различием в химическом составе золы. Стоит отметить, что при увеличении количества золы уноса по представленным композициям возрастает пластическая вязкость смеси. Однако зависимость в ее изменении при различном наполнении композиции отсутствует, что можно объяснить неоднородностью поверхностной структуры золы уноса и неравномерной пропиткой расплавом полимера.

Период индукции композиции с золой уноса ТЭЦ-9 возрастает на 1 с. при увеличении концентрации наполнителя на 1,56 %. Полученные данные являются важным показателем при выборе наполнителя для промышленного производства изделий, поскольку значительно сокращается время их получения.

Математические модели зависимости периода индукции от содержания золы уноса ТЭЦ-9 (5) и золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ (6) выражаются уравнениями регрессии:

$$P = -2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0027x^2 + 0,2019x + 11,953 \quad (5)$$

$$P = 3E - 06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0034x^2 + 0,2564x + 15,18 \quad (6)$$

где P – период индукции, сек;
 x – содержание золы уноса, %.

На рисунке 5 представлена зависимость периода индукции от температуры композиции. При увеличении начальной температуры композиции на 1°C период индукции уменьшается на 0,5 с. Согласно полученным результатам, чем ниже начальная температура смеси, тем больше период индукции композита.

Математические модели зависимости периода индукции от начальной температуры композиции (7) выражаются уравнениями регрессии:

$$P = 0,009x^2 - 1,0898x + 41,236 \quad (7)$$

где P – период индукции, сек;
 T – начальная температура композиции, $^\circ\text{C}$.

Оптимальная температура полимерно-минеральной композиции составляет $20\text{--}25^\circ\text{C}$, т. к. в данном температурном диапазоне обеспечивается синхронность процессов вспенивания и отвержения композиции. При увеличении температуры выше 25°C процесс пенообразования протекает очень быстро, что приводит к адиабатическому взрыву с сильным экзотермическим эффектом, с образованием крупноячеистой структуры композита. Уменьшение температуры композиции ниже приведенных параметров также является неэффективным, поскольку значительно увеличивает период индукции смеси. Часть выделяющейся при экзотермической реакции энергии расходуется на нагрев композиции, что в итоге влияет на характеристики конечного продукта.

Выводы

1. В ходе работы выявлены зависимости кинетических характеристик вспенивания полимерной композиции на основе смеси термореактивных смол от степени наполнения композиции золой уноса, ее начальной температуры и толщины заливаемого слоя композиции.

2. Применение золы уноса различных ТЭЦ ОАО «Иркутскэнерго» с размером частиц более 0,315, но не менее 0,01 снижает вспениваемость композиции. При введении свыше 69 % золы уноса вспенивание не происходит, а образуется спекшаяся непористая масса с очень высокими физико-механическими характеристиками. Данный факт объясняется тем, что зола уноса пропитывается полимером, и значительная его часть не используется при вспенивании композиции.

3. Для получения композита однородной равномерной структуры минимальная толщина слоя, заливаемого в деревянную форму площадью 1 м^2 , должна составлять 4 мм.

4. Реакция с золой уноса ТЭЦ-9 начинается на 27 % раньше, чем при использовании золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ. Данный факт обусловлен более высокой сорбционной способностью наполнителя, либо различием в химическом составе золы.

5. Выявлены оптимальные температуры смеси ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) для достижения максимальной кратности вспенивания. В данном температурном диапазоне обеспечивается синхронность процессов вспенивания и отверждения композиции.

6. Производство изделий на основе представленных в работе композиций при температуре ниже 10°C является экономически невыгодным. Изменяя температуру композиции, можно регулировать кратность вспенивания материала, тем самым изменять свойства получаемых теплоизоляционных материалов.

7. При увеличении количества золы уноса в представленной композиции возрастает пластическая вязкость смеси. Однако зависимость в ее изменении при различном наполнении композиции отсутствует, что можно объяснить неоднородностью поверхностной структуры золы уноса и неравномерной пропиткой расплавом полимера.

Литература

1. Веннинг У., Бродски Я. Жесткий полиуретановый или полиизоциануратный пеноматериал и способ его получения: патент 2060260. Рос. Федерация. № 4830353/04; заявл. 27.06.1990; опубл.: 20.05.1996.
2. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Сомова А.Е., Суслова Л.А. Способ получения наполненных пенополиуретанов: патент на изобретение 2355713. Рос. Федерация. № 2008107444/04; заявл. 26.02.2008; опубл. 20.05.2009.
3. Четвериков В.М., Смирнов Д.Д., Абрамешин А.Е., Гузенкова А.С. // Зависимость диэлектрической проницаемости композита от концентрации и способа введения проводящего наполнителя // Качество. Инновации. Образование. 2013. №12(103). С. 63–67.
4. Филатова Т.Н., Гиренко Т.Н. Повышение физико-механических свойств полимерных материалов путем введения нанодисперсных наполнителей // Вопросы радиоэлектроники. 2009. Т. 1. №4. С. 73–78.
5. Зуев В.В., Иванова Ю.Г. Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида-6, модифицированного фуллероидными наполнителями // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2011. №17. С. 81–86.
6. Albdiry M.T., Yousif B.F. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites // Materials and Design. 2014. Vol. 57. Pp. 279–288.
7. Дьяченко П.Б., Рыбалко В.П., Никитюк А.И., Писаренко Е.И., Киреев В.В. Использование наноразмерных наполнителей трубчатой формы для повышения физико-механических свойств кремнийорганических пенопластов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. №3(132). С. 96–99.
8. Жебанов А.В. Взаимодействие теплоизоляционного слоя цистерны с окружающей средой с точки зрения экологической безопасности и с учетом утилизации отходов // Вестник транспорта Поволжья. 2012. №4(34). С. 19–23.
9. Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам // Пластические массы. 1989. №11. С. 46–48.
10. Valášek P., Žarnovský J., Müller, M. Thermoset composite on basis of recycled rubber // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 801. Pp. 67–73.
11. Каца Г.С., Микевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 736 с.
12. Гуреев С.С., Макеев П.В., Клинков А.С. Получение композиционных полимерных материалов заданного качества // Молодой ученый. 2011. №1. С. 22–24.
13. Волченко Е.Ю. Полимерно-песчаные композиции на основе вторичных полимерных материалов, наполненные инструментальными отходами машиностроения: диссер...к.т.н. Волгоград, 2012. 154 с.
14. Olmos D., Vela R., Alvarez-Junceda A., González-Benito J. Rubber particles from tires out of use as toughness modifiers of epoxy-based thermosets // Journal of Adhesion. 2013. Vol. 89. Issue 9. Pp. 697–713.
15. Shafigullin L.N., Ganiev M.M., Gumerov I.F., Bobrishev, A.A., Galimov, E.R., Galimova, N.J. The influence of mineral fillers on mechanical properties of polyvinyl chloride composites // World Applied Sciences Journal. 2013. Vol. 28. Issue 2. Pp. 172–175.
16. Гардымов Г.П., Мешков Е.В., Пчелинцев А.В., Лашманов Г.П., Афанасьев Ю.А. Композиционные материалы в ракетно-космическом аппаратостроении. СПб.: СпецЛит, 1999. 271 с.
17. Грушин С.С., Гуменюк Н.С. Применение композитных материалов в судостроении // Материалы V Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум». [Электронный ресурс] URL: <http://www.scienceforum.ru/2013/216/4603> (дата обращения: 06.12.2013).
18. Суханов А.В., Асеев А.В., Сисаури В.И. Современные полимерные композиционные материалы в высокоэффективных конструкциях дорожной инфраструктуры // Материалы научно-технического семинара «Применение акустических экранов при строительстве автомобильных дорог для снижения шума в жилой застройке». Санкт-Петербург, 17–19 декабря 2002. С. 46–48.
19. Väntsi O., Kärki T. Utilization of recycled mineral wool as filler in wood-polypropylene composites // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 55. Pp. 220–226.

Бурдонов А.Е. Кинетические особенности вспенивания терморезактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

20. Alomayri T., Shaikh F.U., Low I.M. Effect of fabric orientation on mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites // *Materials and Design*. 2014. Vol. 57. Pp. 360–365.
21. Zhang H.Y., Kodur, V., Qi S.L., Cao, L., Wu B. Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications // *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 55. Pp. 38–45.
22. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // *Инженерно-строительный журнал*. 2011. №4(22). С. 16–21.
23. Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Самороков В.Э. Композиция для получения теплоизоляционного материала : Ноу-хау от 20.02.2014 г. № 26.3-29.10/КТ (ноу-хау 169).
24. Паспорт на золу уноса ОАО «Иркутскэнерго» // Усть-Илимская ТЭЦ – филиал ОАО «Иркутскэнерго».
25. Паспорт на золу уноса ОАО «Иркутскэнерго» // ТЭЦ-9 участок № 1 – филиал ОАО «Иркутскэнерго».
26. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ООО «ИПЦ «Маска»», 2009. 320 с.
27. Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Зелинская Е.В., Сутурина Е.О., Бурдонова А.В., Головнина А.В. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами // *Инженерно-строительный журнал*. 2012. №9(35). С. 14–22.
28. Гребенева Т.А., Белоконь О.В., Дятлов В.А. Сопряженные процессы имидизации, ангидридации и газообразования при получении газонаполненных алифатических полиакрилимидов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. №3(132). С. 81–85.
29. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Полимерные теплоизоляционные материалы. М.: Стройиздат, 1972. 320 с.
30. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Попов А.А., Шибряева Л.С., Монахова Т.В., Марголин А.Л. Синтез, свойства, окисление полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. 2011. Т. 53. №8. С. 1444–1452.
31. Micallef A.S., Blinco J.P., George G.A., Reid D.A., Rizzardo E., Thang S.H., Bottle S.E. The application of a novel profluorescent nitroxide to monitor thermo-oxidative degradation of polypropylene // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 89. No. 3. Pp. 427–435.
32. Shlyapnikov Yu.A., Tyuleneva N.K. Inhibited oxidation of polyethylene: anatomy of induction period // *Polymer Degradation and Stability*. 1997. Vol. 56. No. 3. Pp. 311–315.

Александр Евгеньевич Бурдонов, г. Иркутск, Россия
Тел. моб.: +7(924)7089426; эл. почта: slimbul@rambler.ru

© Бурдонов А.Е., 2014

Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС

*Аспирант В.В. Барахтенко,
Иркутский государственный технический университет*

Аннотация. В статье рассмотрен комплекс эксплуатационных свойств высоконаполненного золой уноса полимерно-минерального композита на основе поливинилхлорида, влияющих на долговечность строительных изделий наружного применения.

Представлены результаты исследований по определению коэффициентов теплового расширения полимерно-минерального композита на основе поливинилхлорида, наполненного золой уноса ТЭС. Также были проведены ускоренные климатические испытания и исследование устойчивости образцов к воздействию ультрафиолетового излучения с целью прогнозирования срока службы изделий из данного материала. Выявлено влияние слоистой структуры, технологических параметров производства и количества наполнителя на коэффициенты термического сжатия – расширения материала, т. е. уменьшение размеров материала по длине и ширине и увеличение в толщину, при изменении температуры от 40 до 80 °С.

Установлено, что применение отходов теплоэнергетики, а именно золы уноса ТЭС в качестве наполнителя в поливинилхлоридной композиции, не только усиливает механические характеристики материала, но и положительно влияет на совокупность свойств, от которых напрямую зависит срок службы изделий из полимерно-минерального композита.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; наполнитель; долговечность; зола уноса; коэффициент теплового расширения; климатические испытания; поливинилхлорид

Введение

Исследование связанных с климатическими изменениями эксплуатационных свойств полимерных строительных материалов, используемых для наружного применения, является наиболее важным для оценки их срока службы. Среди характеристик полимерных композиционных материалов, влияющих на долговечность изделий, выделяются коэффициент линейного температурного расширения, устойчивость к воздействию ультрафиолетового излучения, морозостойкость и водопоглощение.

Объектом исследования работы является жесткий полимерно-минеральный композит (ПМК) на основе поливинилхлорида. В качестве наполнителя использовались минеральные отходы – зола уноса ТЭС-9 г. Ангарска Иркутской области (40 % или 80 массовых частей наполнителя на 100 массовых частей ПВХ), представляющая собой тонкодисперсный порошок с широким распределением частиц сферической формы по размерам (диаметр сфер от 2 до 50 микрон). Технология производства исследуемых материалов – экструзия [1–5]. Золой уноса уже давно широко используются в дорожном строительстве, в асфальто- и цементобетонах, при стабилизации грунтов, в качестве самостоятельного вяжущего [6, 7, 8, 9].

Обзор литературы

Обратимый процесс теплового расширения – сжатия – значимая эксплуатационная характеристика строительных изделий, особенно для материалов, используемых снаружи помещений и подверженных нагреванию солнечными лучами. Это в значительной степени касается полимерных композитов, изделия из которых применяются в качестве настилов (террасная доска, садовая плита), облицовки (сайдинг, фасадные панели), а также кровли зданий (черепица, коньковые элементы) [10, 11].

Величина коэффициентов термического расширения – сжатия, т. е. относительное изменение размеров образца к единице температурной шкалы, представляет интерес для производителей строительных изделий из полимерных материалов, т. к. данный показатель у пластмасс в 6–9 раз выше, чем у металлов. Разница в тепловом расширении может негативно сказываться на контактирующих материалах, приводя к развитию внутренних напряжений и разрушению конструкции.

Барахтенко В.В. Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС

Решением проблемы повышения устойчивости к климатическим воздействиям, в частности снижения коэффициента теплового расширения, в полимерных материалах может в полной мере стать введение большого количества минерального наполнителя в композицию [10, 12].

Большое значение имеет то, что возникающие изменения (выкрашивание, выветривание, деформации) являются следствием совместного воздействия вышеуказанных факторов, поэтому неправильно изучать только воздействие ультрафиолетового излучения на материал [13, 14, 15]. Проведенные климатические испытания и определение коэффициентов термического растяжения – сжатия позволяют выявить соответствие материала требованиям к профильно-погонажным изделиям строительного назначения с учетом оценки долговечности в условиях климатических воздействий. Также ранее установлено, что исследуемый высоконаполненный золой уноса ПМК имеет очень низкое водопоглощение (0,2 %), а также улучшенные физико-механические характеристики по сравнению с древесно-полимерным композитом [4, 5].

В проанализированной литературе в недостаточной степени изучен вопрос влияния наполнителя в полимерном материале на комплекс свойств (устойчивость к ультрафиолетовому излучению, температурное сжатие – расширение, стойкость к климатическим воздействиям), напрямую связанный с оценкой долговечности композита.

Целью работы является анализ срока службы строительных изделий для наружного применения из полимерно-минерального композиционного материала, наполненного золой уноса тепловых электростанций.

Задачей данной статьи является изучение характеристик, влияющих на долговечность и эксплуатационные качества полимерно-минерального композита: устойчивость к климатическим воздействиям, к ультрафиолетовому излучению, коэффициент теплового расширения – сжатия.

Результаты исследований

Испытывались террасные доски из ПМК, определение коэффициентов линейного теплового расширения проводилось по ГОСТ 15173 «Пластмассы. Метод определения среднего коэффициента линейного теплового расширения» в Научно-исследовательском центре «Древесно-полимерные композиты», Москва.

Данный метод предусматривает определение линейного теплового расширения материала, связанного с изменением размеров образца, при нагреве в установленном интервале температур от +40 до +80 °С. Средний коэффициент линейного теплового расширения характеризует относительное приращение длины, ширины или толщины образца, вызванное повышением его температуры от нижней до верхней границы интервала, отнесенное к величине этого интервала.

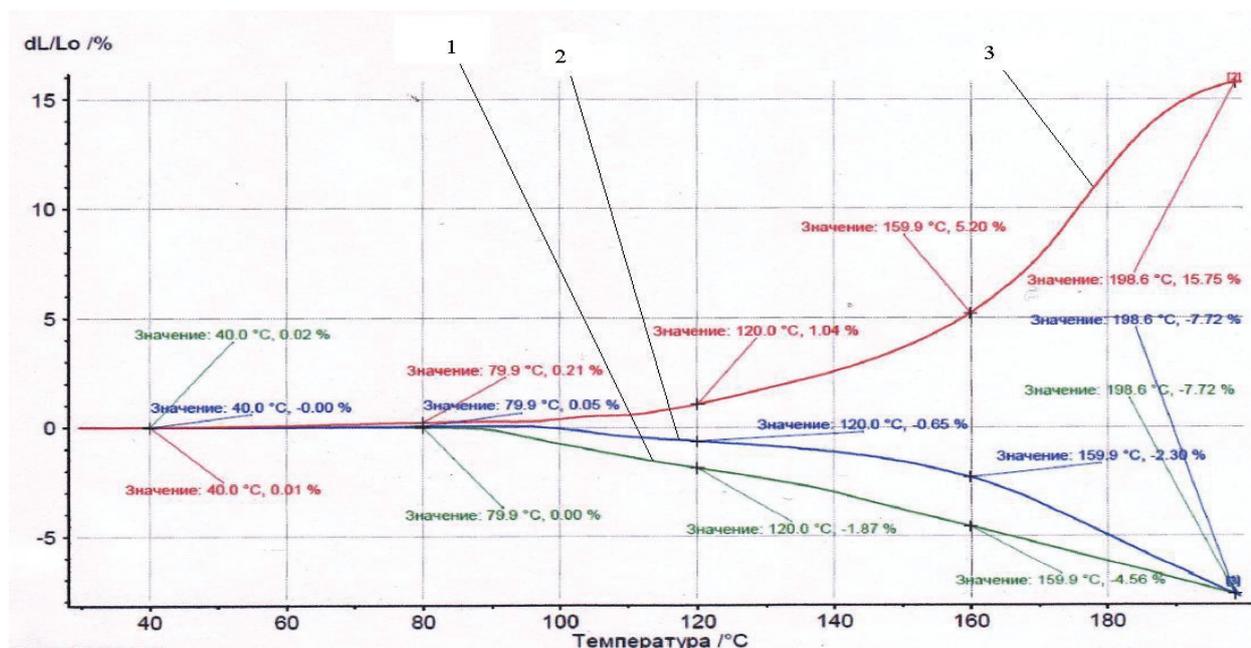


Рисунок 1. Зависимость относительного изменения линейного размера тела от температуры образцов террасной доски: 1 – по длине; 2 – по ширине; 3 – по толщине

В таблице 1 указаны значения коэффициентов линейного термического расширения исследуемых образцов ПМК.

Таблица 1. Значения коэффициентов линейного термического расширения

№	Температура, °С	По толщине	По длине	По ширине
1	80 °С	$\alpha = 5,25 \times 10^{-5} \times \text{°C}^{-1}$	$\alpha = 0$	$\alpha = 1,25 \times 10^{-5} \times \text{°C}^{-1}$
2	120 °С	$\alpha = 1,3 \times 10^{-4} \times \text{°C}^{-1}$	$\alpha = -3,12 \times 10^{-4} \times \text{°C}^{-1}$	$\alpha = -8,13 \times 10^{-5} \times \text{°C}^{-1}$
3	160 °С	$\alpha = 4,33 \times 10^{-4} \times \text{°C}^{-1}$	$\alpha = -3,8 \times 10^{-4} \times \text{°C}^{-1}$	$\alpha = -1,92 \times 10^{-4} \times \text{°C}^{-1}$

Выявлено, что террасная доска из наполненного золой уноса поливинилхлорида в диапазоне температур от +40 до +80 °С не изменяет своей длины, т. е. имеет нулевой коэффициент температурного расширения в этом направлении, что является оптимальным показателем для полимерных строительных изделий. Например, для аналога исследуемого материала, древесно-полимерного композита, этот показатель составляет от $3,5 \times 10^{-5} \times \text{°C}^{-1}$ до $4,5 \times 10^{-5} \times \text{°C}^{-1}$ [10]. При эксплуатации в жаркую погоду даже при прямых солнечных лучах настилы из ПМК не будут увеличиваться в длину, при этом не будут возникать внутренние напряжения закрепленных шурупами или гвоздями досок в настиле при постоянном расширении – сжатии, что исключит «коробление», изменение геометрии, деформации и преждевременное разрушение материалов.

Также в этом диапазоне температур отмечается незначительное увеличение размеров изделий из ПМК в ширину и толщину на 0,05 и 0,21 % соответственно.

В частности, при нагревании свыше 80 °С размер образцов в двух направлениях (по длине и ширине) уменьшается, что говорит о преобладании других процессов над термическим расширением, например деформаций, обусловленных испарением летучих веществ, химическими процессами деструкции и релаксацией внутренних напряжений под действием температуры, либо это может объясняться особенностями структуры ПМК с высоким наполнением.

Только при повышении температуры более 100 °С наблюдается некоторое изменение размеров материала во всех направлениях, как в сторону увеличения (по толщине 1,04 %), так и в сторону уменьшения (по длине 1,87 %, по ширине 0,65 %), однако при обычных условиях эксплуатации настилы из полимерно-минеральных композиционных материалов не будут подвергаться столь сильному нагреванию.

Полученные данные будут использоваться для расчета величины деформации напольных покрытий при монтаже во время нагревания, например, солнечными лучами, и для определения необходимых зазоров между досками во избежание коробления напольных покрытий [16].

Ранее проведенные исследования микрофотографий полимерно-минерального материала на основе поливинилхлорида, наполненного золой уноса, показали, что при увеличении количества наполнителя с 25 до 40 % (с 40 до 80 массовых частей на 100 поливинилхлорида) заметно изменяется структура материала. Монолитная структура с плотным обволакиванием частиц наполнителя с небольшим количеством хорошо различимых пустот (материал с 25 %-м наполнением золой уноса, рисунок 2) формируется вследствие действия вспенивающего агента. Слоисто-чешуйчатая структура композита (материалы с 40%-м наполнением золой уноса, рисунок 3) образуется в результате значительного увеличения количества наполнителя и измененных вследствие этого технологических режимов производства и процессов формирования полимерного материала [2].

Отрицательный коэффициент термического расширения исследуемого полимерно-минерального композита можно объяснить слоистой структурой. Так как технологией изготовления материала является экструзия, то структурные слои материала располагаются по длине профиля, и при нагревании материал будет увеличиваться в большей степени послойно, т. е. в толщину. Частицы золы в матрице при нагревании будут обладать большим притяжением, чем при обычных условиях, соответственно, образцы будут уменьшаться в размерах по длине и ширине в пользу толщины.

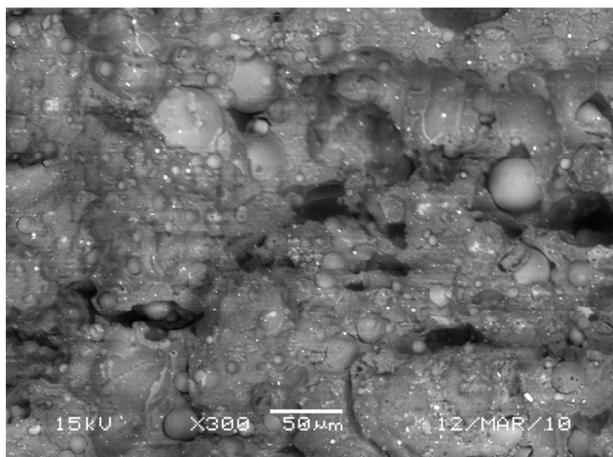


Рисунок 2. Материал с 25 % наполнителя (увеличение 300x)

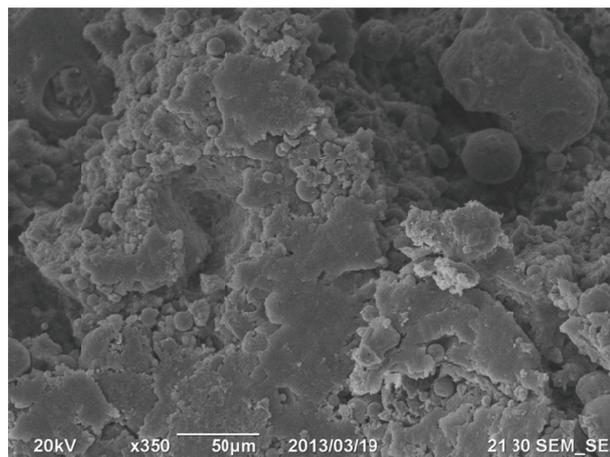


Рисунок 3. Материал с 40 % наполнителя (увеличение 350x)

Таким образом, анизотропия термического расширения, как показали наши исследования, объясняется изменением структуры материала при высоких содержаниях минерального наполнителя в композиции. Слоистость структуры объясняет и повышенные прочностные характеристики изделий из разработанного материала с высоким наполнением золой уноса, так как известно, что многослойные горные породы, например, всегда прочнее, чем породы другой структуры [17, 18, 19, 20].

С целью прогнозирования срока службы террасной доски из ПМК (описание см. выше) проводились климатические испытания путем оценки изменения декоративных свойств и потери прочности при статическом изгибе после 20 циклов ускоренных испытаний.

Испытание проводились в Научно-исследовательском центре «Древесно-полимерные композиты», Москва, в соответствии с ГОСТ 30973. Дополнительно были определены изменение массы, толщины стенок и потеря прочности при статическом изгибе образцов после проведения испытаний.

Оценка внешнего вида образцов в процессе испытаний проводилась в соответствии с ГОСТ 9.407 «ЕСЗКС. Покрyтия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида».

Процедура проведения испытаний на стойкость покрытий в условиях умеренно-холодного климата состоит из последовательного перемещения образцов покрытий из одного аппарата в другой, в соответствии с заданным режимом испытаний.

Последовательность перемещения образцов в аппаратах и режимы ускоренных климатических испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Последовательность перемещения образцов

Время	Вид обработки	Продолжительность, ч	Температура, °С	Примечание
9.00–10.00	Выдержка в емкости с раствором соли (NaCl)	1	22 ± 2	Концентрация раствора NaCl 3 %
После выдержки образец промыть водой, поверхность промокнуть фильтровальной бумагой и сразу поместить в морозильную камеру				
10.00–15.00	Замораживание	5	–30	
Через 5 часов образцы извлечь из морозильной камеры и поместить в емкость с водой				
15.00–16.00	Выдержка в воде	1	22 ± 2	
После окончания выдержки в воде промокнуть фильтровальной бумагой и поместить в термощкаф				
16.00–9.00	Нагрев в термощкафу	17	60 ± 2	При наличии в шкафу вентиляционных отверстий они должны быть закрыты

Результаты ускоренных климатических испытаний террасной доски из ПМК представлены в таблице 3.

Барахтенко В.В. Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС

Таблица 3. Результаты климатических испытаний

Показатель	Образец ПМК			
Исходные данные				
Цвет	терракот			
	1	2	3	4
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	51,9	52	52,2	51,8
	Среднее значение			52
Конечные данные				
Количество циклов – 20	Режим испытаний – таблица 2			
Цвет	Ц1, незначительное посветление		(ΔE=1,7)	
Блеск	Б1 Блеск без изменений			
Декоративные свойства	АД1			
	1	2	3	4
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	51,4	50,1	49,3	51
	Среднее значение			50,45
Потеря прочности при статическом изгибе, %	3,09			
Изменение массы образца, %	Увеличение на 0,14 %			
Изменение геометрических размеров профиля, %	длина, %	ширина, %	толщина, %	
	0,055	-0,1	0,065	

Образец террасной доски из полимерно-минерального композиционного материала в условиях открытой промышленной атмосферы умеренно-холодного климата (УХЛ 1) сохраняет свои декоративные свойства до балла АД1 (обобщенная оценка внешнего вида по комплексу изменений декоративных свойств покрытий), то есть остается полностью без изменений в течение 2 лет.

Прогнозируемый срок службы без существенной потери прочности при изгибе (менее 5 %) – более 10 лет. Однако оценка этого срока службы ограничена методикой исследования, при более длительных испытаниях возможен более полный и точный анализ долговечности полимерно-минерального материала. Прогноз долговечности для композитной террасной доски при использовании вне помещений, т. е. в открытом климате, составляет от 4–24 месяцев до 20 лет [10], таким образом, исследуемый материал имеет достаточно длительный срок эксплуатации.

Ультрафиолетовое излучение, наряду с такими факторами как температура и влажность, оказывает значительное влияние на промышленные изделия, в особенности на строительные материалы из полимерных композитов. Комплексное влияние этих факторов приводит к существенным изменениям поверхности изделий: выкрашиванию (поверхностному разрушению с выпадением частиц), обесцвечиванию, повышенной хрупкости, растрескиванию и др. Все это приводит к снижению долговечности и сокращению срока службы полимерных композитов [21, 22, 23, 24].

Определение устойчивости образцов к воздействию ультрафиолетового излучения (потеря цвета, «выветривание») проводилось в соответствии с методами определения условной светостойкости ГОСТ 21903. Оценка образцов производилась согласно ГОСТ 9.407-84 (визуально) и ГОСТ Р 52490-2005.

Результаты исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4. Устойчивость террасной доски к воздействию УФ-облучения

Исходные данные	
Цвет	терракот
Изменение цвета/блеска:	
Количество часов	Результаты осмотра
24 ч	Ц1; Цвет визуально без изменений ($\Delta E = 1,38$). Блеск без изменений
240 ч	Ц2; Потемнение пятнами по всей поверхности. Измерение показателя ΔE в нескольких точках $\Delta E = 3,72-5,4$. Б2 незначительное изменение блеска (20–40 %);
500 ч	Ц2–Ц3 потемнение пятнами по всей поверхности. Цвет образца от светло-коричневого до темно-коричневого. Измерение показателя ΔE в нескольких точках $\Delta E = 3,5 - 7,06$. Б3 значительное изменение блеска (40–60 %);

На рисунке 4 представлено фото изменения внешнего вида образца после 500 часов экспонирования.



Рисунок 4. Изменение внешнего вида террасной доски ПМК

В правом верхнем углу рисунка первоначальный цвет доски («терракот») из полимерно-минерального композита.

При экспонировании в испытательной световой камере Suntest XLS в течение 24 часов внешний вид материала остался без изменений, показатель полного цветового различия $\Delta E = 1,38$, блеск прежний. После 240 часов выдерживания появилось незначительное потемнение образца участками, показатель полного цветового различия которых составил $\Delta E = 3,72-5,4$, а также незначительное изменение блеска.

После экспонирования в течение 500 часов в световой камере у образца террасной доски наблюдается незначительное изменение цвета ($\Delta E = 3,5-7,06$) и снижение блеска, однако на экспонируемой поверхности не обнаружено признаков разрушения материала основы (выветривания, выкрашивания поверхности). Поэтому образец террасной доски из полимерно-минерального композиционного материала считается в полной мере выдержавшим испытание согласно нормативным показателям НИЦ «ДПК» для настилов из композитных досок.

Выводы

В результате исследований по определению коэффициентов теплового расширения установлено, что образцы террасной доски из полимерно-минерального композита на основе поливинилхлорида и золы ТЭС в качестве наполнителя не изменяли своей длины при увеличении температуры с +40 до +80 °С, наблюдалось лишь незначительное увеличение в толщину и ширину образцов. Следовательно, при эксплуатации испытываемого материала вне помещений, с постоянным перепадом температур, в условиях, когда материал будет нагреваться до +60 °С и выше при попадании прямых солнечных лучей, не произойдет деформаций, изменения геометрии и преждевременного разрушения. Выявлено влияние слоистой структуры, технологических Барактенко В.В. Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС

параметров производства и количества наполнителя на коэффициенты термического сжатия – расширения материала, т. е. уменьшение размеров материала по длине и ширине и увеличение в толщину при изменении температуры от +40 до +80 °С.

Ускоренные климатические испытания показали, что образцы полимерно-минерального материала в условиях открытой промышленной атмосферы умеренно-холодного климата сохраняют свои декоративные свойства полностью без изменений в течение 2 лет. Прогнозируемый срок службы без значительной потери предела прочности при статическом изгибе составляет более 10 лет.

Полимерно-минеральный композит выдержал испытания устойчивости образцов к воздействию ультрафиолетового излучения и соответствует требованиям к профильно-погонажным изделиям строительного назначения с учетом оценки данного показателя.

Таким образом, применение отходов теплоэнергетики, а именно золы уноса ТЭЦ, в качестве наполнителя в поливинилхлоридной композиции не только усиливает механические характеристики материала, но и положительно влияет на комплекс свойств, от которых напрямую зависит срок службы изделий из полимерно-минерального композита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (государственное задание образовательным организациям высшего образования, проект 1118).

Литература

1. Костюкова Е.О., Зелинская Е.В., Барахтенко В.В., Шутов Ф.А. Технология получения инновационного строительного материала - «пористой искусственной древесины» («винизол») в иркутском регионе // Современные наукоемкие технологии. 2010. №8. С. 162–165.
2. Костюкова Е.О., Зелинская Е.В., Барахтенко В.В., Бурдонов А.Е., Малевская Н.А., Шутов Ф.А. Вторичное использование промышленных отходов поливинилхлорида в качестве сырья для получения нового строительного материала в иркутском регионе // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. №2. С. 30–36.
3. Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Барахтенко В.В., Бурдонов А.Е., Головнина А.В. К вопросу рециклинга золы уноса теплоэлектростанций [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2011. №6. Систем. требования: AdobeAcrobatReader. URL: www.science-education.ru/100-5017 (дата обращения: 01.04.14)
4. Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Зелинская Е.В., Сутурина Е.О., Бурдонова А.В., Головнина А.В. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами // Инженерно-строительный журнал. 2012. №9(35). С. 14–22.
5. Барахтенко В.В., Бурдонов А.Е., Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Головнина А.В., Самороков В.Э. Исследование свойств современных строительных материалов на основе промышленных отходов // Фундаментальные исследования. 2013. №10-12. С. 2599–2603.
6. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. 2011. №4. С. 16–21.
7. Энтин З.Б., Стржалковская Н. Еще раз о золах-уноса ТЭС // Цемент и его применение. 2009. №2. С. 106–111.
8. Панибратов Ю.П., Староверов В.Д. К вопросу применения зол ТЭС в бетонах // Технологии бетонов. 2011. №1-2. С. 43–47.
9. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. 363 с.
10. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
11. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. М.: Издательство: Научные основы и технологии, 2009. 608 с.
12. Берлин А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.

Барахтенко В.В. Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС

13. Mousa A., Al-Robaidi A., Halim N.A. Rheological and mechanical properties of clay-thermoplastic elastomers derived from pvc and nbr // Polymer - Plastics Technology and Engineering. 2006. Vol. 45. No.4. Pp. 513–518.
14. Grisa A.M.C., Simioni T., Cardoso V., Zeni M., Brandalise R.N., Zoppas B.C.D.A. Biological degradation of pvc in landfill and microbiological evaluation // Polimeros. 2011. Vol. 21. No. 3. Pp. 210–216.
15. Kim S.H., Kwak S.Y., Suzuki T. Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC // Polymer. 2006. Vol. 47. No. 9. Pp. 3005–3016.
16. Fabiyi J.S., McDonald A.G. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. Vol. 41. No. 10. Pp. 1434–1440.
17. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин А.А. Влияние размера частиц на форму образующихся дефектов в дисперснонаполненном композите // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47. №1. С. 64–72.
18. Cheng Q., Wang J., Muszynski L., Shaler S. Microstructural changes in wood plastic composites due to wetting and re-drying evaluated by X-ray microtomography // Journal of Nondestructive Evaluation. 2010. Vol. 29. No. 4. Pp. 207–213.
19. Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Voloshchuk A.M., Morozova E.M., Sokolova N.P., Bardyshev I.I., Gorbunov A.M., Petukhova G.A., Polyakova I.Ya., Shapokhina O.P. Cellulose fabric covered with a pvc coating filled with active carbon and a porous semiconductor layer with conductivity depending on adsorption coverage and salvation // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. Vol. 49. No. 5. Pp. 554–558.
20. Bakraji E.H., Salman N. Properties of wood-plastic composites: effect of inorganic additives // Radiation Physics and Chemistry. 2003. Vol. 66. No. 1. Pp. 49–53.
21. Muasher M., Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites // Polymer Degradation and Stability. 2006. Vol. 91. No.5. Pp. 1156–1165.
22. Meguid S.A., Attia M.S., Monfort A. On the crush behaviour of ultralight foam-filled structures // Materials and Design. 2004. Vol. 25. No.3. Pp. 183–189.
23. Ito M., Nagai K. Degradation behavior and application of recycled pvc sheet made of floor sheet for railway vehicle // Polymer Degradation and Stability. 2007. Vol. 92. No.9. Pp. 1692–1699.
24. Ito H., Hattori H., Okamoto T., Takatani M., Endo T., Lee S.-H., Fuji M., Teramoto Y., Ago M., Imanishi Y. Effect of fibrillation on the performance of wood-plastic composites with high filler content // Sen'i Gakkaishi. 2011. Vol. 67. No.1. Pp. 1–7.

Вячеслав Валерьевич Барахтенко, г. Иркутск, Россия
Тел. моб.: +7(914)003-29-47; эл. почта: antivsyu@yandex.ru

© Барахтенко В.В., 2014

Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

*Undergraduate E.A. Nekliudova;
PhD, Associate Professor A.S. Semenov;
Dr.tech.sci., Head of Department B.E. Melnikov;
Engineer S.G. Semenov;
Saint-Petersburg State Polytechnical University*

Abstract. This work is devoted to the research of the strength and elastic properties of the laminated fiberglass composite. Experiments were performed on tension and compression of specimens with different orientation of the reinforcement in relation to the loading direction. The predictions of three different failure criteria (Hill criterion, Tsai-Wu criterion, Zakharov criterion) were compared to experimental results.

The strength and elastic properties of the composite separate components have been also researched with the aim to perform finite element simulation of composite failure process. The elastic moduli of the composite are determined by means of the method of the finite element homogenization.

Key words: laminated composite; fiberglass material; experiment; elastic properties; strength; orientation of the reinforcement; failure criteria; orthotropic material; finite-element method

Introduction

High strength, light weight, durability and affordability of modern composite materials make it possible to replace traditional, natural and man-made materials in all areas of life: in construction and reconstruction [1–3], mechanical engineering, shipbuilding, aerospace engineering. There are a lot of compositions of fibers [4] and matrixes [5]. However, correct analysis of strength and durability of construction elements made of composite materials requires development and application of new, complex criteria and their experimental verification. Various strength criteria and their comparison with experimental data for anisotropic composites are given in [6–9]. Modern literature is focused on the Tsai-Wu criterion. In this paper we consider three criteria – Hill, Tsai-Wu and Zacharov. Zacharov criterion has not been considered in modern literature and its predictions have not been compared with experimental data. Computation of elastic properties of composite materials is another problem of composite materials mechanics. Methods to determine effective elastic moduli of anisotropic materials by homogenization are considered in [10–12]. A finite-element homogenization method can be applied to anisotropic materials, One of the main problem of this method is how to determine the representative volume element correctly. In this work we consider a layered fiberglass composite, belonging to the orthotropic materials class. In reconstruction of a power plant pipeline that has lost its cross-section circular form because of long-term weight loads of overlying layers of soil [13], a problem rose related to obtaining properties of composite when strengthening the pipeline walls with this material.

The composite under study has a laminate structure, which represents an alternation of fiberglass fabric and epoxy resin. In this composite the fiberglass fabric T-23 made by TU 6-48-53-90 [14] is used. Properties of this fabric are presented in Table 1. Thickness of one layer of composite (fiberglass fabric + epoxy resin) is 1 mm. Fabric T-23 has a plain weave. The warp and weft are perpendicular to each other. Each layer of fiberglass fabric is placed evenly in manufacturing the composite.

Table 1. Basic properties of the fiberglass fabric [14]

Parameter	Value
Density (number of yarns per 1 cm) along the warp	13±1
Density (number of yarns per 1 cm) along the weft	7±1
Fiber width, mm	1.05
Fiber thickness, mm	0.12
Surface density of the fabric, g/m ²	285±25

The composite is considered an orthotropic material [15, 16]. Its elastic and strength properties depend on direction, but are symmetrical with respect to orthotropy axes 1, 2, 3 (Figure 1). Axes 1 and 2 coincide with directions of the warp and weft. In general, orthotropy axes do not coincide with global Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

coordinates of the composite x, y, z . The stresses in the plane of reinforcement in the orthotropy axes and global coordinate system are interconnected in the following way [14]:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_x \cos^2 \phi + \sigma_y \sin^2 \phi + \tau_{xy} \sin 2\phi, \\ \sigma_2 &= \sigma_x \sin^2 \phi + \sigma_y \cos^2 \phi - \tau_{xy} \sin 2\phi, \\ \tau_{12} &= (\sigma_y - \sigma_x) \cos \phi \sin \phi + \tau_{xy} \cos 2\phi, \end{aligned} \tag{1}$$

where ϕ is an angle between the warp and axis x .

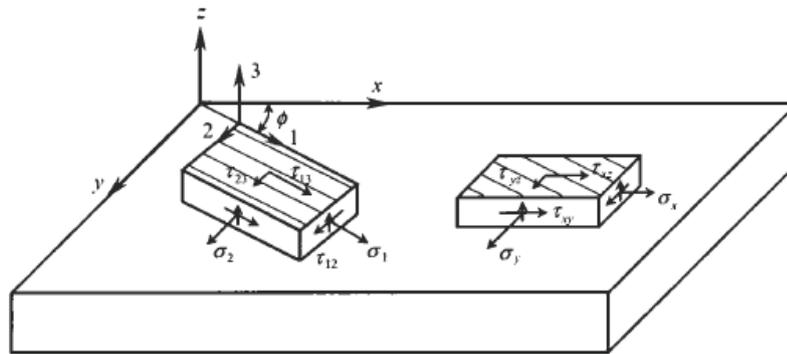


Figure 1. Orthotropy axes of the laminated fiberglass composite [17]

Failure Criteria for Orthotropic Materials

The problem discussed in this section concerns evaluation of laminate load-carrying capacity [18, 19]. The failure criterion allows determining ultimate stresses that cause the composite fracture. Generally, failure criteria for an orthotropic material can be written in a compact form [20–22]:

$$F(\sigma_i, \tau_{ij}) = 1, \tag{2}$$

where σ_i, τ_{ij} are components of the stress tensor written in the orthotropy axis. The composite works if $F < 1$ and fails if $F = 1$. It does not exist as a load-carrying element if $F > 1$.

The criteria considered in this paper will be written for a composite in a plain stress state. It allows comparing the predictions of different criteria with the experimental results.

Hill Failure Criterion

We write the generalized von Mises criterion (square criterion)[19]:

$$\mathbf{s} \cdot \cdot^4 \mathbf{V} \cdot \cdot \mathbf{s} = 1, \tag{3}$$

where \mathbf{s} is a deviator of the Cauchy stress tensor, ${}^4 \mathbf{V}$ is a tensor of 4th rank constants.

The generalized von Mises criterion recorded for an orthotropic material is the Hill failure criterion.

For an orthotropic material in plane stress state the Hill criterion, recorded in the orthotropy axis, is the following [22]:

$$\frac{\sigma_1^2}{\bar{\sigma}_1^2} + \frac{\sigma_2^2}{\bar{\sigma}_2^2} - \left(\frac{1}{\bar{\sigma}_1^2} + \frac{1}{\bar{\sigma}_2^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_3^2} \right) \sigma_1 \sigma_2 + \frac{\tau_{12}^2}{\bar{\tau}_{12}^2} = 1, \tag{4}$$

where $\bar{\sigma}_i, \bar{\tau}_{ij}$ are ultimate (limiting) stresses determined experimentally.

It is assumed that the strength of the composite in direction 3 and in the direction at the angle of 45° to the warp is determined by the strength of the composite isotropic matrix, i.e. destruction occurs in

these areas at the same critical value of stress, it is denoted as $\bar{\sigma}_T$. Let $\bar{\sigma}_T$ be a certain critical stress intensity. Then we have this relation:

$$\bar{\sigma}_T = \sqrt{3}\bar{\tau}_{12}, \quad (5)$$

then we find:

$$\bar{\tau}_{12} = \frac{\bar{\sigma}_{45^\circ}}{\sqrt{3}}. \quad (6)$$

Dependence of the limiting stress on the direction of the applied load can be obtained from the Hill failure criteria. Let us now consider the case of uniaxial tension. Let the load be applied along the x-axis. Angle ϕ is the angle between the applied load and warp. After we substitute into (4), the formula for the stresses (1) and take into account (5) and (6), we obtain the following dependence:

$$\bar{\sigma}_x = \left[\frac{\cos^4 \phi}{\bar{\sigma}_1^2} + \frac{\sin^4 \phi}{\bar{\sigma}_2^2} + \left(\frac{1}{\bar{\sigma}_{45^\circ}^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_1^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_2^2} \right) \cos^2 \phi \sin^2 \phi \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

The equation (7) shows dependence of the limiting stress on the angle between the applied load and warp. Since this dependence is based on the Hill failure criterion, the sign of the applied load is not taken into account. This is also true for tension and compression. The values of $\bar{\sigma}_i$ are taken from a tensile experiment.

Tsai-Wu Failure Criterion

Let us consider the Tsai-Wu tensor-polynomial criterion [20]:

$$\mathbf{W}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{W}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma} = 1, \quad (8)$$

or, in the index form:

$$F_i \sigma_i + F_{ij} \sigma_i \sigma_j = 1, \quad i, j = \overline{1,6}. \quad (9)$$

Tsai-Wu criterion takes into account the sign of the applied load, because it contains linear summands on σ_i . Let us rewrite the criterion (9) for the orthotropic material in plane stress conditions [23, 24]:

$$F_1 \sigma_1 + F_2 \sigma_2 + F_{11} \sigma_1^2 + F_{22} \sigma_2^2 + F_{12} \sigma_1 \sigma_2 + F_{66} \tau_{12}^2 = 1. \quad (10)$$

The constants for Tsai-Wu criterion are defined as follows:

$$F_1 = \frac{1}{\bar{\sigma}_{1t}} - \frac{1}{\bar{\sigma}_{1c}}, \quad F_2 = \frac{1}{\bar{\sigma}_{2t}} - \frac{1}{\bar{\sigma}_{2c}}, \quad F_{11} = \frac{1}{\bar{\sigma}_{1t} \bar{\sigma}_{1c}}, \quad (11)$$

$$F_{22} = \frac{1}{\bar{\sigma}_{2t} \bar{\sigma}_{2c}}, \quad F_{12} = -2\sqrt{F_{11} F_{22}}, \quad F_{66} = \frac{1}{\bar{\tau}_{12}^2}$$

where index *t* is tension, index *c* is compression.

To obtain the dependence of the limiting stress on the direction of the applied load, we substitute in (10) the expression (1). $\sigma_y = \tau_{xy} = 0$. As result we obtain the equation for $\bar{\sigma}_x$:

$$A\bar{\sigma}_x^2 + B\bar{\sigma}_x = 1, \quad (12)$$

where

Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

$$\begin{aligned}
 A &= F_{11} \cos^4 \varphi + F_{22} \sin^4 \varphi + (2F_{12} + F_{66}) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi, \\
 B &= F_1 \cos^2 \varphi + F_2 \sin^2 \varphi.
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

When solving (12) with respect to $\bar{\sigma}_x$, we get two expressions of limiting stress on angle ϕ between the applied load and warp:

$$\begin{aligned}
 \bar{\sigma}_{xc} &= \frac{-B - \sqrt{B^2 + 4A}}{2A} \text{ for compression.} \\
 \bar{\sigma}_{xt} &= \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4A}}{2A} \text{ for tension.}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Thus, on the basis of the Tsai-Wu criterion that takes into account the direction of the applied load, we obtain two different expressions of the limiting stress on the direction of the applied load.

Zakharov Failure Criterion

The Zakharov criterion is a special case of the Gol'denblat-Kopnov criterion [25]:

$$\left(\prod_{ik} \sigma_{ik} \right)^\alpha + \left(\prod_{pqnm} \sigma_{pq} \sigma_{nm} \right)^\beta + \left(\prod_{rstlmn} \sigma_{rs} \sigma_{tl} \sigma_{nm} \right)^\nu + \dots = 1.
 \tag{15}$$

If in (15) we get only the first two invariants and put $\alpha = \beta = 1$, we obtain the Zakharov criterion.

The Zakharov criterion for orthotropic material in the plane stress state has the following form [22]:

$$\sigma_1^2 + A\sigma_2^2 + B\sigma_1\sigma_2 + C\sigma_1 + D\sigma_2 + E = 0.
 \tag{16}$$

Constants for the Zakharov criterion are defined as follows:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\bar{\sigma}_{1t} \bar{\sigma}_{1c}}{\bar{\sigma}_{2t} \bar{\sigma}_{2c}}, \quad B = -1 - A - 4 \left(\frac{E + \frac{\bar{\sigma}_{45^\circ}}{2} (C + D)}{\bar{\sigma}_{45^\circ}^2} \right), \quad C = (\bar{\sigma}_{1c} - \bar{\sigma}_{1t}), \\
 D &= A(\bar{\sigma}_{2c} - \bar{\sigma}_{2t}), \quad E = -\bar{\sigma}_{1c} \bar{\sigma}_{1t}
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

The Zakharov criterion, like the Tsai-Wu criterion, considers the sign of the applied load, but does not take into account the shear stress impact. Expressions for the limiting stress on the direction of the applied load are similar to the Tsai-Wu criterion:

$$\begin{aligned}
 \bar{\sigma}_{xc} &= \frac{-N - \sqrt{N^2 + 4ME}}{2M} \text{ for compression.} \\
 \bar{\sigma}_{xt} &= \frac{-N + \sqrt{N^2 - 4ME}}{2M} \text{ for tension.}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

where $M = \cos^4 \phi + A \sin^4 \phi + D \cos^2 \phi \sin^2 \phi$, $N = B \cos^2 \phi + C \sin^2 \phi$.

Experimental research of elasticity and strength properties of the composite

Elasticity and strength properties of individual components of the composite

Determination of the elastic moduli and limiting stress of individual components of the composite is required to perform finite element analysis research of the elementary representative volume (RVE) of the composite. To determine the elastic moduli of the material components, tensile strength experiments on epoxy resin and glass fiber have been performed.

For the experiments, samples were made from the same epoxy resin as the one used in the composite. Sample sizes were 25×10×250 mm. The loading test was carried out on the Instron 8801 machine at the rate of 2 mm/min. Deformations were measured with an Instron 2620-603 strain gauge transducer, which was fixed to the broad side of the sample. As a result of the experiments, a stress-strain diagram was obtained for the epoxy resin (see Fig. 2), the Young's modulus was calculated and the limiting stress was defined (see Table 2). For each of the defined values the mean square deviation was calculated:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (19)$$

where n is the number of experiments, x_i is the measured value, \bar{x} is the expectation (mean) value of the measured values.

Table 2. Outcome of epoxy resin tensile strength experiment

	$\bar{\sigma}$, MPa	E, MPa
Sample №1	49.2	3907
Sample №2	41.3	3669
Sample №3	52.2	3131
Expected value	47.6	3569
δ	4.6	325

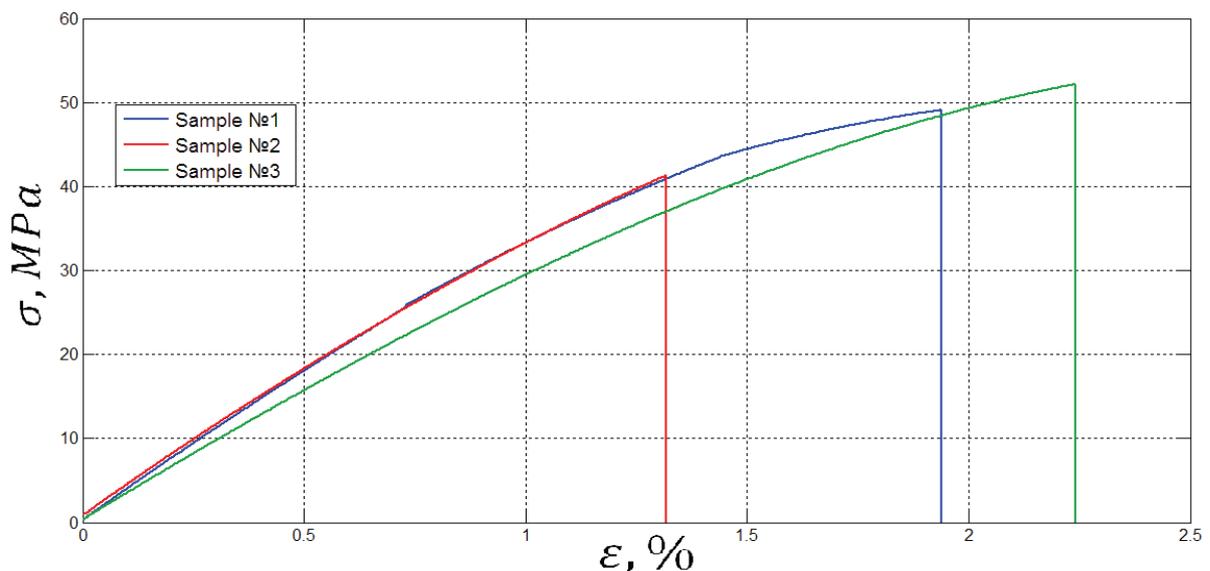


Figure 2. Stress-strain diagram of the epoxy resin

Additional experiments on tensile strength of samples were performed to determine the epoxy resin Poisson coefficient. The result for the epoxy resin is $\nu = 0.2$.

To determine properties of the glass fabric, extracted from fabric T-23, tensile strength experiments of glass yarns were performed. The ends of fiber were fanged with epoxy resin to place them into the grips of the testing machine. The length of the yarns outside the grips was 100 mm. A loading test was carried out on an Instron 5965 machine. The experiments resulted in obtaining a stress-strain diagram for glass yarn (see Fig. 3), calculating the Young's modulus and defining the limiting stress (see Table 3).

Table 3. The Results of Experiments on Glass Yarn Tensile Strength

	$\bar{\sigma}$, MPa	E, MPa
Sample №1	1300	60
Sample №2	1610	80
Sample №3	756	70
Expected value	1222	70
δ	353	8

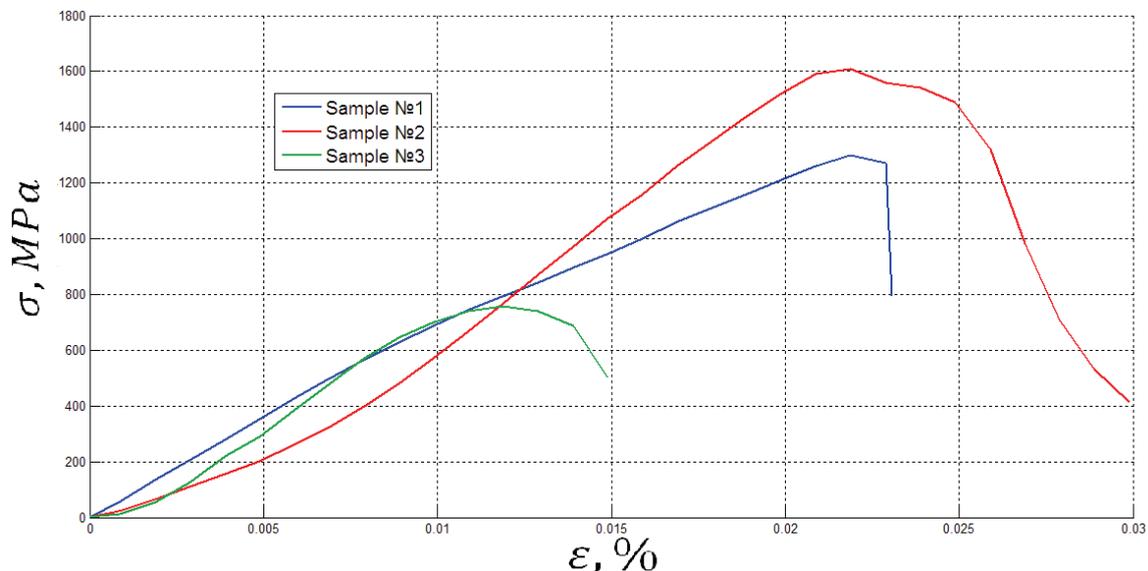


Figure 3. Stress-strain diagram of glass yarn

In further calculations we will accept the value of the glass Poisson coefficient as the glass fabric Poisson coefficient $\nu = 0.23$.

Experimental research of elasticity and strength properties of the composite material

Experiments were performed on tension and compression of fiberglass composite material samples at angles of 0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° , 90° to the warp yarns, on an Instron 8801 testing machine, according to GOST 25.601–80 [26] and GOST 25.602–80 [27]. Deformations were measured with an Instron 2620-603 strain gauge transducer. Samples for tension had size $25 \times 10 \times 140$ mm, the size of samples for compression was $25 \times 10 \times 250$ mm. Stress-strain diagrams were obtained for tension and compression (see Fig. 4, 5), Both Young's moduli were calculated and the maximum values of stress σ^{\max} and limiting values of stress, $\bar{\sigma}$, at which the material is destroyed, were defined (see Table 4, 5).

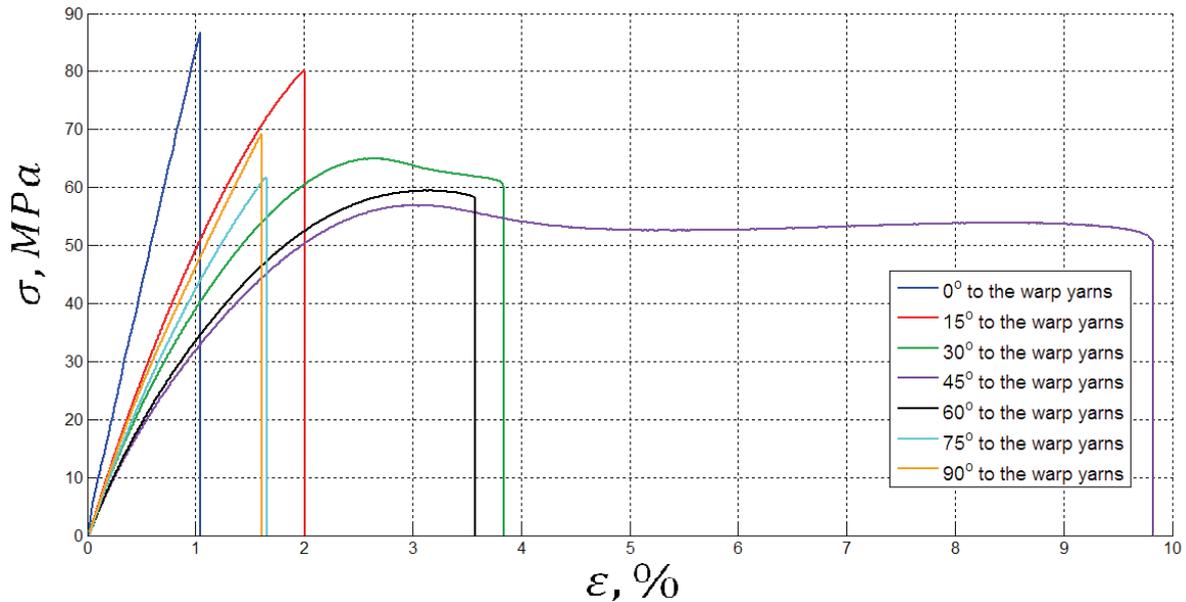


Figure 4. Stress-strain diagram of the composite in tension at different angles to the warp

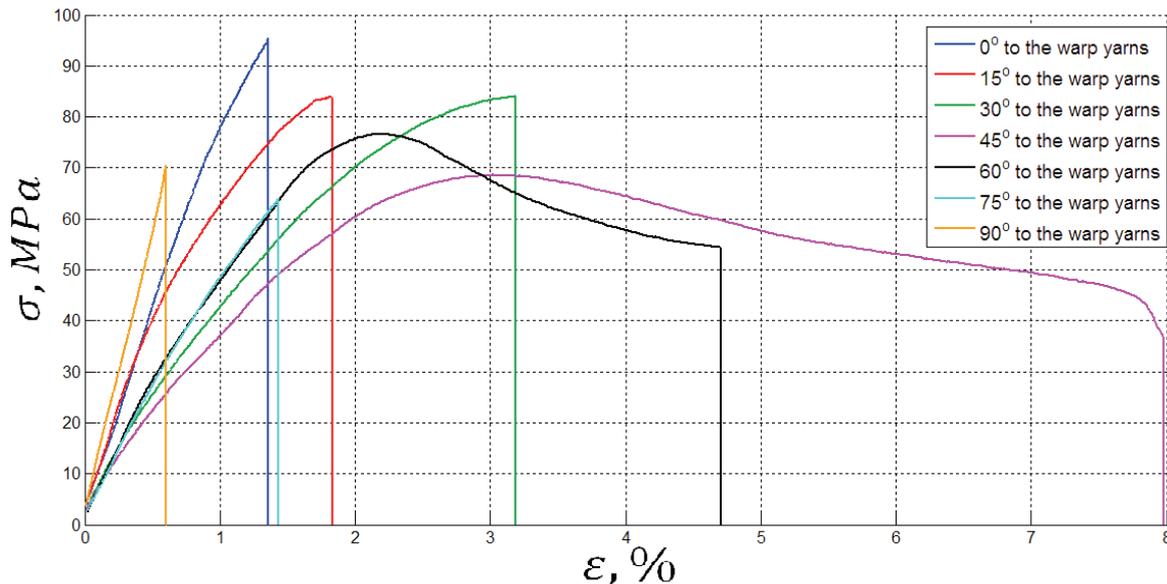


Figure 5. Stress-strain diagram of the composite in compression at different angles to the warp

Table 4. Result of experiments on composite tensile strength at different angles to the warp

Angle between warp and applied load	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
$\bar{\sigma}$, MPa	96.88	85.67	64.37	48.24	57.39	64.47	65.32
σ^{\max} , MPa	96.88	85.67	66.30	55.54	59.41	64.47	65.32
E, MPa	8308	5861	4539	3585	3969	4723	5427

Table 5. Result of experiments on composite compression strength at different angles to the warp

Angle between warp and applied load	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
$\bar{\sigma}$, MPa	93.72	84.33	83.46	50.84	57.09	67.48	68.02
σ^{\max} , MPa	93.72	84.33	83.46	71.33	77.56	67.48	68.02
E, MPa	7533	7667	5514	4627	5492	5526	12478

Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

Photos of the broken samples are shown in Figures 6, 7.

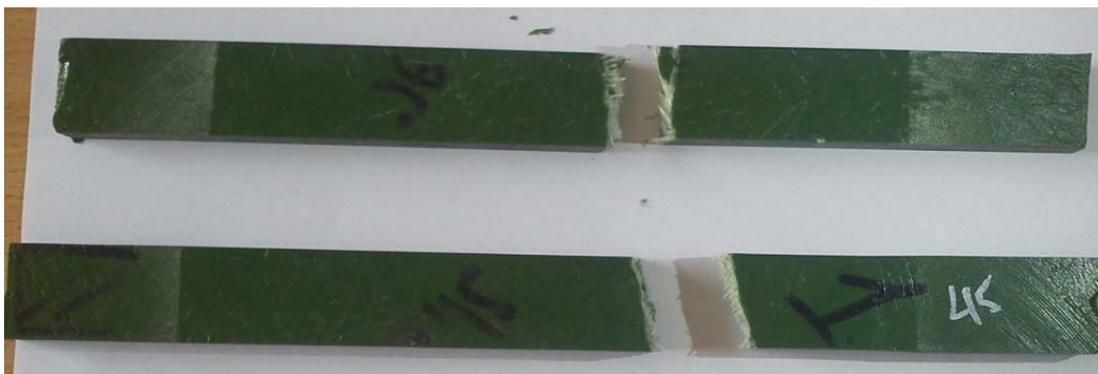


Figure 6. Samples broken under tension at angles 75° (above) and 45° (below) to the warp

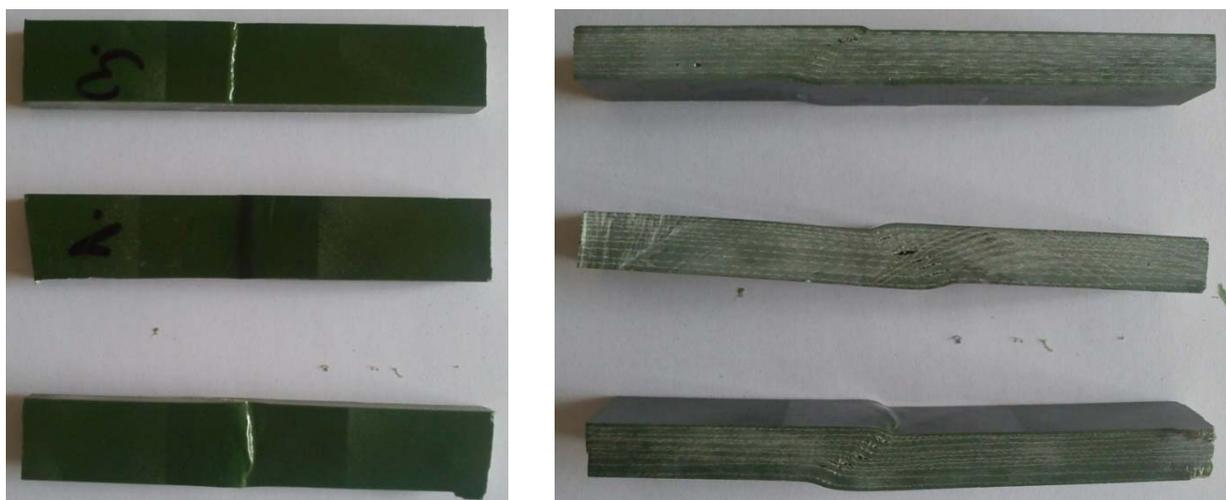


Figure 7. Samples broken under compression at angles (from top to bottom) 45°, 60°, 75° to the warp

Under tension the value of the limiting stress is $\bar{\sigma}$, the maximum stress is σ^{\max} and Young's modulus reaches the highest value with loading along the warp. The minimum values of the limiting stress $\bar{\sigma}$, the maximum stress σ^{\max} and the Young's modulus are observed under loading at the angle 45° to the warp yarns. It should be noted that under this loading the sample breaks at the stress of 48.24 MPa, which is almost exactly the same as the tensile strength of the epoxy resin.

The character of deformation diagrams varies depending on the type of loading. At 0°, 15°, 75° and 90° angles of loading the values of limiting and maximum stresses coincide. When a load is applied at 30°–75° angles these values differ. The form of the deformation diagram also varies: after reaching its maximum value, the stress begins to decrease, yield is reached and the highest values of deformation are obtained.

The fracture pattern is the same in all the cases: first, the epoxy resin breaks, then the fiberglass fabric is torn.

Under compression the maximum value of the Young's modulus is observed in compression across the warp, and this value is higher than the one for tension. The values of the limiting stress and the maximum stress reach their maximum level under the loading along the warp. The minimum value of the ultimate stress $\bar{\sigma}$ is reached under the loading at the angle of 45° to the warp. This value is close to the ultimate strength of the epoxy resin. But the value of the maximum stress σ^{\max} increases compared to the tensile strength experiment. This may be due to the fact that under compression the bearing capacity of the sample is lost as a result of delamination of the material rather than complete destruction of the matrix, as it happens in tension. The minimum experimental value of σ^{\max} is reached under the loading at the angle of 75° to the warp yarns. The Young's modulus, as in the tensile strength experiment, is minimal at the angle of 45° to the warp.

Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

The pattern of stress-strain diagrams is the same as the one in tension. Absence of yield plateau in the diagrams for compression at the angle of 30° may be caused by premature stopping of the experiment.

The mode of destruction is same in all the cases of compression: there is a local matrix and glass fiber delamination with the subsequent buckling of the yarns.

Comparison of Failure Criteria Predictions with Experimental Data

To estimate how well the Hill, Tsai-Wu and Zakharov failure criteria predict the limited stress, we plotted relations (7), (13) and (18). Depending on what kind of experimental data will be substituted into the formula, we obtain dependence of the limiting stress $\bar{\sigma}$ or maximum stress σ^{\max} on the angle between the applied load and the warp [28]. Plotted dependences are presented in Figures 8, 9. Experimental data points are plotted on graphs too.

Experimental results and results obtained on the basis of various criteria are shown in Tables 6, 7. For each criterion, the mean square deviation was counted from the experiment.

Table 6. Comparison of the limiting stress obtained according to various criteria and experimental data

Value, MPa	Experiment	Hill criterion	Tsai-Wu criterion	Zakharov criterion
$\bar{\sigma}_{1t}$	96.88	96.88	96.88	96.88
$\bar{\sigma}_{1c}$	93.72	96.88	93.72	93.72
$\bar{\sigma}_{15^\circ t}$	85.67	74.55	78.09	74.77
$\bar{\sigma}_{15^\circ c}$	84.33	74.55	76.40	73.217
$\bar{\sigma}_{30^\circ t}$	66.30	54.80	59.09	54.93
$\bar{\sigma}_{30^\circ c}$	83.46	54.80	58.71	54.60
$\bar{\sigma}_{45^\circ t}$	48.24	48.24	52.04	48.24
$\bar{\sigma}_{45^\circ c}$	50.84	48.24	52.39	48.54
$\bar{\sigma}_{60^\circ t}$	57.39	50.20	53.25	50.11
$\bar{\sigma}_{60^\circ c}$	57.09	50.20	54.32	51.05
$\bar{\sigma}_{75^\circ t}$	64.47	58.66	60.17	58.57
$\bar{\sigma}_{75^\circ c}$	67.48	58.66	62.21	60.50
$\bar{\sigma}_{2t}$	65.32	65.32	65.32	65.32
$\bar{\sigma}_{2c}$	68.02	65.32	68.02	68.02
δ	-	10.03	7.89	9.94

Table 7. Comparison of the maximum stress obtained according to various criteria and experimental data

Value, MPa	Experiment	Hill criterion	Tsai-Wu criterion	Zakharov criterion
σ_{1t}^{\max}	96.88	96.88	96.88	96.88
σ_{1c}^{\max}	93.72	96.88	93.72	93.72
$\sigma_{15^\circ t}^{\max}$	85.67	80.70	83.21	80.87
$\sigma_{15^\circ c}^{\max}$	84.33	90.67	88.70	88.45
$\sigma_{30^\circ t}^{\max}$	66.30	62.77	66.33	62.89
$\sigma_{30^\circ c}^{\max}$	83.46	79.54	79.45	78.91
$\sigma_{45^\circ t}^{\max}$	55.54	55.54	58.73	55.54
$\sigma_{45^\circ c}^{\max}$	71.33	71.33	72.53	71.99
$\sigma_{60^\circ t}^{\max}$	59.91	56.10	58.45	56.02
$\sigma_{60^\circ c}^{\max}$	77.56	67.11	69.14	68.79
$\sigma_{75^\circ t}^{\max}$	64.47	61.52	62.49	61.45
$\sigma_{75^\circ c}^{\max}$	67.48	65.61	68.13	68.01
σ_{2t}^{\max}	65.32	65.32	65.32	65.32
σ_{2c}^{\max}	68.02	65.32	68.02	68.02
δ	-	4.19	3.05	3.53

According to the results of all the experiments the smallest mean square deviation is observed in the Tsai-Wu criterion, which takes into account the sign of the applied load and influence of shear stresses.

The premature stopping of the experiment on compression at the angle of 30° to the warp explains a sufficient error for $\sigma_{30^\circ c}$.

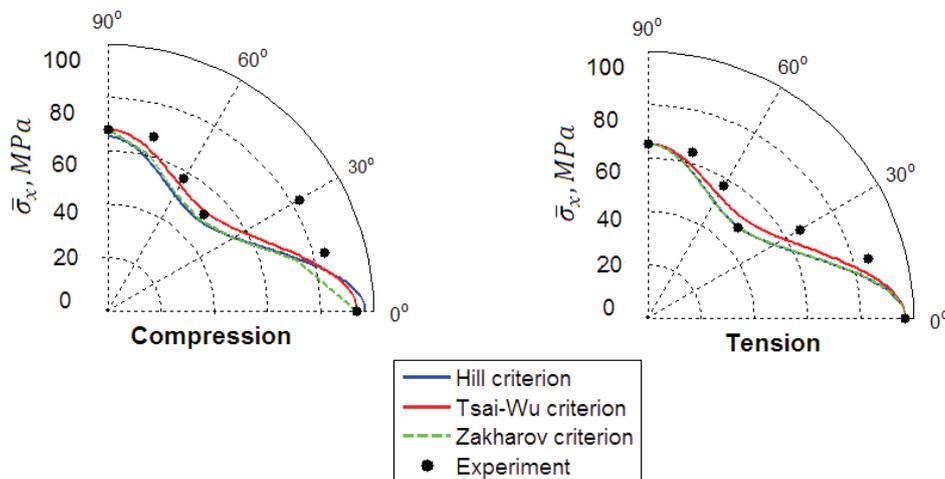


Figure 8. Dependence of limiting stress on the direction of the applied load for compression and tension

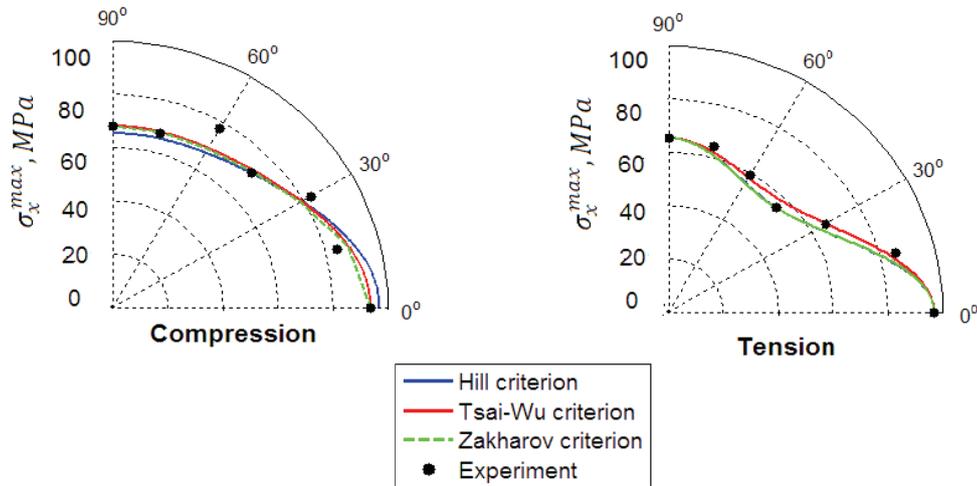


Figure 9. Dependence of maximum stress on direction of the applied load for compression and tension

Results of Finite Element Modeling

The finite element model of the representative volume element of the composite is shown in Fig. 10, 11. For this, the composite representative volume element is a single cell of plain weave [10, 29]. Parameters of the model are presented in Tables 8, 9. The material properties are specified from the experimental results.

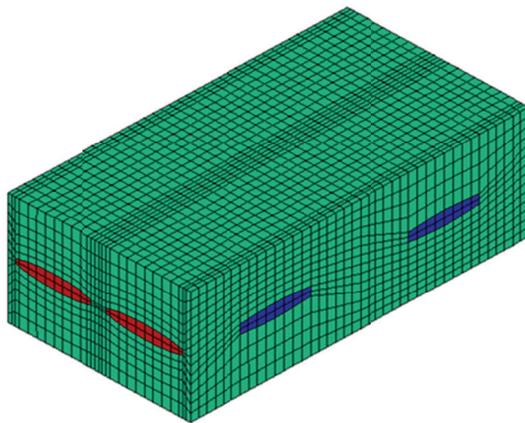


Figure 10. Finite element model of the representative volume element of the laminated fiberglass composite

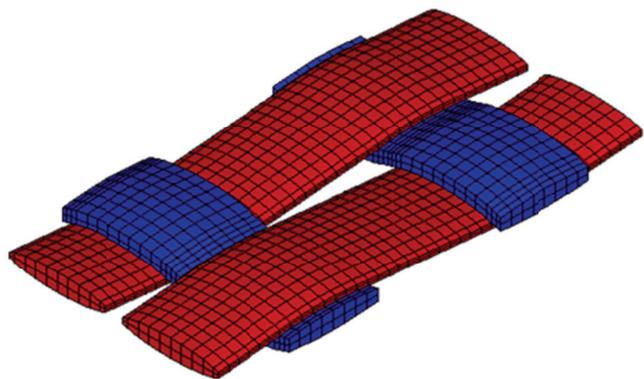


Figure 11. Plain weave within the representative volume element of the laminated fiberglass composite (red yarn is warp, blue yarn is weft)

Table 8. Parameters of the FE-model

Parameter	Value
Element type	Solid
Number of elements	20867
Number of nodes	73671
Number of DOFs	221013

Table 9. Material properties

Material	Material	E, MPa	
Epoxy	Isotropic	3569	0.20
Glass yarn	Isotropic	70·10 ³	0.23

So as to calculate the elastic moduli of the composite, numerical experiments were performed on the representative volume element under tension in three main directions, and under shear in three planes. The stresses and strains are calculated by averaging over the elementary volume [30]:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma dV, \tag{20}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon dV. \tag{21}$$

where V is the volume of the representative volume element.

Examples of stress and strain field distributions are shown in Figures 12,13.

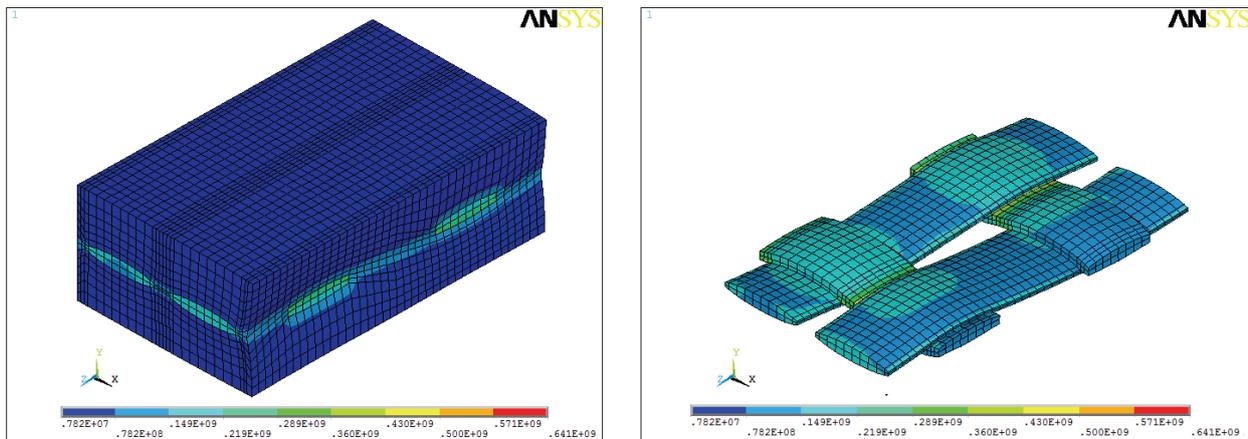


Figure 12. The distribution of stress field σ_2 under tension along the weft

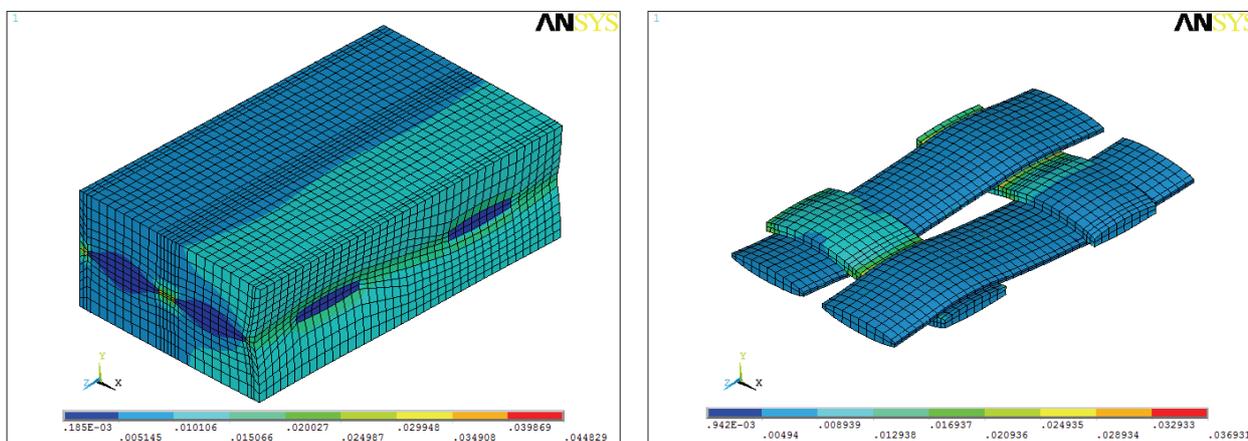


Figure 13. The distribution of the strain field ε_2 under tension along the weft

If we use finite element homogenization, we obtain 9 elastic constants of the composite. The results are presented in Table 10.

Table 10. Elastic moduli of the composite obtained by the finite element homogenization

Constant	Value
E_{11}	8417 MPa
E_{22}	5511 MPa
E_{33}	4257 MPa
ν_{12}	0.160
ν_{13}	0.217
ν_{23}	0.225
G_{12}	2356 MPa
G_{13}	1764 MPa
G_{23}	1797 MPa

Since the composite under consideration belongs to the orthotropic materials class we have the following dependence on direction for its Young's modulus [14]:

$$E_x = \left[\frac{\cos^4 \phi}{E_{11}} + \left(\frac{1}{G_{12}} - \frac{\nu_{12}}{E_{11}} \right) \cos^2 \phi \sin^2 \phi + \frac{\sin^4 \phi}{E_{22}} \right]^{-1} \quad (22)$$

To check consistency of the results, obtained through finite element computations, with experimental data, we plot the dependence of Young's modulus E_x of the angle between the warp and the x-axis. We substitute in (22), the data from table 10 and compare the results with the experiment. For each value of the Young's modulus the error is calculated by formula:

$$\Delta = \left| \frac{E_{X_{FE}} - E_{X_E}}{E_{X_E}} \right| \cdot 100\%, \quad (23)$$

where $E_{X_{FE}}$ is FE-modeling results, E_{X_E} is experimental results.

The results are presented in Table 11 and in Figure 14.

Table 11. Comparison of the Young's modulus depends on the angle between the x-axis and the warp yarn, and is done with the data from FE-calculation and experiment

Value	Experiment, MPa	FE-calculation, MPa	Δ , %
E_{11}	8308	8417	1.31
E_{15°	5861	5944	1.42
E_{30°	4539	4167	8.20
E_{45°	3585	3647	1.73
E_{60°	3969	3867	2.57
E_{75°	4723	4747	0.51
E_{22}	5427	5532	1.93

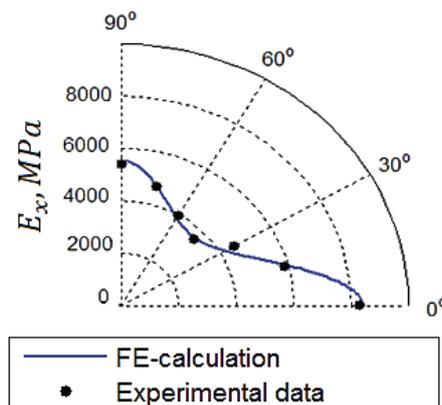


Figure 14. Comparison of the experimental and FE-homogenized Young's modulus for different angles between the x-axis and the warp yarn

The comparison is made with the tensile strength experiment, as neither dependence (22), nor built model take into account the differences between properties of the material in tension and compression. Results of the FE computation demonstrate satisfactory consistence with the experiment. When comparing it should be noted that the properties of epoxy resin and glass fiber, defined in the finite element model, have been determined experimentally, which could affect the accuracy of calculation. It should be also taken into account that the experimental data may differ slightly from the actual properties of the composite.

Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

Conclusions

1. Experiments for determination of the ultimate (limit) stresses in tension and compression for different orientations of the load direction with respect to the warp yarns have been made on the laminated fiberglass composite specimens. There is a pronounced anisotropy of the mechanical properties and their sensitivity to the stress form (the difference in tension and compression).

2. Dependences of limiting stresses on the angle between the load application and warp yarns is obtained based on various failure criteria. There is a decrease of limiting stresses when load is applied to the corners at the range of 30–60° caused by redistribution of load between the matrix and the reinforcement to the side increasing the load on the epoxy resin. The criteria considering the effect of the first invariant of stress (Tsai-Wu and Zakharov) can predict more accurately the strength of the material at the entire range of loads (both in tension and in compression). However, more experiments are required to identify the constants.

3. The finite element model of the representative volume element of the composite has been proposed. The effective elastic properties of the composite have been determined with the use of the finite element analysis. The simulation results coincide satisfactorily with the experimental data. Further improvement of the model will allow determining in the future the properties of the composite without complex, lengthy and costly experiments.

References

1. Parancheva N.V., Nazmeyeva T.V. Usileniye stroitelnykh konstruksiy s pomoshchyu uglerodnykh kompozitsionnykh materialov [Strengthening of building structures using carbon composite materials]. *Magazine of Civil Engineering*. 2010. No. 2(12). Pp. 19–22. (rus)
2. Klyuyev S.V., Guryanov Yu.V. Vneshneye armirovaniye izgibayemykh fibrobetonnykh izdeliy uglevoloknom [External reinforcing of fiber concrete constructions by carbon fiber tapes]. *Magazine of Civil Engineering*. 2013. No. 1(36). Pp. 21–26. (rus)
3. Morozova T.S., Kuznetsov V.D. Vneshneye armirovaniye zhelezobetonnykh kolonn kompozitsionnym materialom na osnove uglevolokon [External reinforcement of concrete columns with composite material based on carbon fibers]. *Magazine of Civil Engineering*. 2010. No. 3(13). Pp. 35–38. (rus)
4. Stolyarov O.N., Gorshkov A.S. Primeneniye vysokoprochnykh tekstilnykh materialov v stroitelstve [Use high-strength textile materials in construction]. *Magazine of Civil Engineering*. 2009. No. 4(6). Pp. 21–25. (rus)
5. Stolyarov O.N., Stolyarov I.N., Kryachkova T.A., Kravaev P.G. Hybrid textile yarns and thermoplastic composites based on them. *Fibre Chemistry*. 2013. No. 4. Pp. 217–220.
6. Echaabi J., Trochu F., Gauvin R. Review of failure criteria of fibrous composite materials. *Polymer Composites*. 1996. No. 6. Pp. 786–798.
7. Moncada A.M., Chattopadhyay A., Bednarczyk B.A., Arnold S.M. Micromechanics-based progressive failure analysis of composite laminates using different constituent failure theories. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. No. 31. Pp. 1467–1487.
8. Kaddour A.S., Hinton M.J. Maturity of 3D failure criteria for fibre-reinforced composites: Comparison between theories and experiments: Part B of WWFE-II. *Journal of Composite Materials*. 2013. No. 47. Pp. 925–966.
9. Qian Y., Zhou G., Cai D., Liu W. Investigation of strength criterion for biaxial fiber-reinforced composite laminated plates. *Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*. 2013. No. 45. Pp. 179–185.
10. Li H., Kandare E., Li S., Wang Y., Kandola B.K., Myler P., Horrocks A.R. Micromechanical finite element analyses of fire-retarded woven fabric composites at elevated temperatures using unit cells at multiple length scales. *Computational Materials Science*. 2012. No. 55. Pp. 23–33.
11. Kalamkarov A.L., Challagulla K.S. Effective properties of composite materials, reinforced structures and smart composites: Asymptotic homogenization approach. *Solid Mechanics and its Applications*. 2013. No. 193. Pp. 283–363.
12. Li H., Fan X., Yan C. Prediction of orthotropic mechanical properties of plain-weave composites with matrix voids using unit cells at multi-scales. *Polymer International*. 2013. No. 62. Pp. 1029–1037.
13. Fedorov I.V., Semenov S.G., Semenov A.S., Melnikov B.Ye. Analiz prochnosti, ustoychivosti i zhestkosti vodovoda iz kompozitsionnogo materiala [An analysis of strength, buckling and rigidity of composite material water piping]. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 2012. No. 4 (158). Pp. 126–134. (rus)

Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G. Experimental research and finite element analysis of elastic and strength properties of fiberglass composite material

14. TU 6-48-53-90. *Tkani steklyannyye marok T-23 i T-23R. Tekhnicheskiye usloviya* [Textile glass grades T-23 and T-23P. Specifications]. (rus)
15. Vasiliev V.V., Morozov E.V. *Mechanics and analysis of composite materials*. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2001. 430 p.
16. Kim R.Y., Abrams F., Knight M. Mechanical characterization of a thick composite laminate. In: *Proceedings of American Society of Composites, 3rd Technical Conference*. Seattle, Washington, USA, September 1988. Pp. 711–718.
17. Vasilyev V.V. *Mekhanika konstruksiy iz kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of composite structures]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1988. 272 p. (rus)
18. Tsai S.W., Wu E.M. A General Theory of Strength for Anisotropic Materials. *Journal of Composite Materials*. 1971. No. 5. Pp. 58–80.
19. Malinin N.N. *Prikladnaya teoriya plastichnosti i polzuchesti* [Applied Theory of Plasticity and Creep]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1975. 400 p. (rus)
20. Kristensen R.M. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of Composite Materials]. Moscow: Mir, 1982. 336 p. (rus)
21. Christensen R.M. The Number of Elastic Properties and Failure Parameters for Fiber Composites. *Journal of Engineering Material and Technology*. 1998. Vol. 120(2). Pp. 110–113.
22. Hill R. *The mathematical theory of plasticity*. Oxford: Clarendon Press, 1950. 392 p.
23. Steven J. DeTeresa, Gregory J. Larsen. Reduction in the Number of Independent Parameters for the Tsai–Wu Tensor Polynomial Theory of Strength for Composite Materials. *Journal of Composite Materials*. 2003. No. 19. Pp. 1769–1785.
24. Sulaimana S., Borazjani S., Tang S.H. Finite element analysis of filament-wound composite pressure vessel under internal pressure. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013. Vol. 50. No. 1. 012061
25. Goldenblat I.I., Kopnov V.A. *Kriterii prochnosti i plastichnosti konstruksionnykh materialov* [The criteria of strength and ductility of structural materials]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1968. 192 p. (rus)
26. GOST 25.601–80. *Raschety i ispytaniya na prochnost. Metody mekhanicheskikh ispytaniy kompozitsionnykh materialov s polimernoy matritsey (kompozitov). Metod ispytaniya ploskikh obratsov na rastyazheniye pri normalnoy, povyshennoy i ponizhennoy temperaturakh* [Calculations and tests of strength. Methods of mechanical testing of composite materials with a polymer matrix (composites). Test Method for Tensile flat samples with normal, low and high temperatures]. (rus)
27. GOST 25.602–80. *Raschety i ispytaniya na prochnost. Metody mekhanicheskikh ispytaniy kompozitsionnykh materialov s polimernoy matritsey (kompozitov). Metod ispytaniya na szhatiye pri normalnoy, povyshennoy i ponizhennoy temperaturakh* [Calculations and tests of strength. Methods of mechanical testing of composite materials with a polymer matrix (composites). The method of compression testing of flat samples with normal, low and high temperatures.]. (rus)
28. Wu. E.M. Optimal Experimental Measurements of Anisotropic Failure Tensors. *Journal of Composite Materials*. 1972. No. 6. Pp. 472–489.
29. Spoomaker, J., Skrypnyk, I., Stolyarov, O.N., Tiranov, V.G., Heidweiller, A.J. Mechanical properties of plastics for FEM calculations. *ANTEC conference proceedings*. 2004. No. 3. Pp. 3893–3897.
30. Besson Zh., Kayeto Zh., Shabosh Zh.-L., Forest S. *Nelineynaya mekhanika materialov* [Nonlinear Mechanics of Materials]. Saint-Petersburg: SPbGPU, 2010. 397 p. (rus)

Ekaterina A. Nekliudova, St.-Petersburg, Russia
+7(921)9253778; e-mail: nekludik@mail.ru

Artem S. Semenov, St.-Petersburg, Russia
+7(905)2721188; e-mail: Semenov.Artem@googlemail.com

Boris E. Melnikov, St.-Petersburg, Russia
+7(812)5526303; e-mail: kafedra@ksm.spbstu.ru

Sergey G. Semenov, St.-Petersburg, Russia
+7(921)9834456; e-mail: ssgrus@gmail.com

© Nekliudova E.A., Semenov A.S., Melnikov B.E., Semenov S.G., 2014

Особенности испытаний и характер разрушения полимеркомпозитной арматуры

*Аспирант А.Р. Гиздатуллин;
д.т.н., заведующий кафедрой ТСМИК В.Г. Хозин;
аспирант А.Н. Куклин;
заведующий лабораторией ТСМИК А.М. Хуснутдинов,
Казанский государственный архитектурно-строительный университет*

Аннотация. В статье приведены результаты испытаний образцов различных типов полимеркомпозитной арматуры при растяжении, установлены характер их разрушения, зависимость прочности и модуля упругости от диаметра стержней. Полученные результаты сопоставлены с расчетными значениями прочности при растяжении для стальной арматуры.

На основании полученных результатов сделаны выводы о сопоставимости расчетных значений прочности при растяжении полимеркомпозитной арматуры с высокопрочной стальной классов А-V и А-VI при значительно большем модуле упругости у последней. В результате этого Таким образом, применение полимеркомпозитной арматуры для армирования несущих изгибаемых конструкций возможно только при предварительном выборе деформаций арматуры (ее предварительном натяжении), либо ее существенном перерасходе.

Сделан вывод о том, что дальнейшее совершенствование технологии изготовления полимеркомпозитной арматуры необходимо направить на увеличение, прежде всего, модуля упругости арматуры, а не ее прочности.

Ключевые слова: полимеркомпозитная арматура; стеклянное волокно; базальтовое волокно; эпоксидная смола; прочность; модуль упругости при растяжении

Введение

За последние 30 лет полимеркомпозитная арматура (ПКА) прошла путь от экспериментальных образцов до промышленно выпускаемого эффективного материала, способного заменить сталь во многих областях строительства. ПКА по структуре и свойствам относится к волокнистым высокоориентированным полимерным композиционным материалам (композитам), высокая прочность на растяжение которых обусловлена прочностью одноосно ориентированных волокон, прочно связанных в монолит полимерной матрицей. Высокая адгезия и податливость полимерной матрицы обеспечивают совместную работу матрицы и волокон и восприятие сдвигающих напряжений под растягивающей нагрузкой [1].

В качестве связующих в ПКА, как и в других конструкционных полимерных композитах, используют эпоксидные смолы (олигомеры), отверждаемые ангидридами органических кислот, поскольку именно они обеспечивают не только высокую прочность, но и теплостойкость (хотя теплостойкость (~ 150 °С) не всегда является достаточной для несущих конструкций).

В ПКА используются стеклянные, базальтовые, углеродные и органополимерные волокна (табл. 1). При общем высоком уровне прочности волокон на растяжение свойства волокнистых армирующих материалов различной химической природы принципиально отличаются друг от друга [2].

Таблица 1. Механические свойства волокон из различных материалов

Показатель	Углеродное волокно	Стеклянное волокно	Стальное волокно	Арамидное волокно «Кевлар»	Высокоориентированное полиэтиленовое волокно
Плотность, кг/м ³	1700	2600	7850	1440	970
Предел прочности при растяжении, МПа	2000–5000	4200	350	3275	3000–4000
Модуль упругости, МПа	345	70–90	200	120–130	55–70

Первоначально наиболее широкое применение нашли стержни на основе стеклянного волокна [3], что было обусловлено технико-экономическими преимуществами стеклопластиков по Гиздатуллин А.Р., Хозин В.Г., Куклин А.Н., Хуснутдинов А.М. Особенности испытаний и характер разрушения полимеркомпозитной арматуры

сравнению с другими полимерными композитами. В настоящее время в России наравне со стеклопластиком производятся стержни из базальтового волокна с большей прочностью и щелочестойкостью. Углеродные волокна в армированных пластиках строительного назначения ввиду их высокой стоимости пока применяются крайне редко и в основном для внешнего усиления конструкций [4–6], хотя по прочности и модулю упругости при растяжении они превосходят стеклянные и базальтовые волокна.

ПКА изготавливают методами фильерной (пултрузия) и безфильерной протяжки (нидлтрузия, плейнтрузия). Совершенствование ПКА и технологии ее производства идет по пути видоизменения рельефа стержня, увеличения прочности и теплостойкости за счет новых связующих. На строительном рынке России в настоящее время существует более 50 производителей полимеркомпозитной арматуры (в основном стекло- и базальтопластиковой) на эпоксидном связующем различного продольного профиля, варианты которого, с одной стороны, повторяют периодический профиль стальной арматуры, с другой – при относительно простой технологии его формирования – меняются в широких пределах.

Несмотря на высокую прочность при растяжении, коррозионную стойкость, малый вес, высокие диэлектрические свойства ПКА, существует ряд факторов, значительно ограничивающих область ее применимости и не позволяющих начать массовое внедрение в строительстве [7]. К ним относятся низкие модуль упругости и теплостойкость, невозможность изготовления гнутых стержней и сварки в построечных условиях, но главное – отсутствие отечественной нормативной базы для проектирования бетонных конструкций, армированных ПКА.

Обзор литературы

До 2013 года в нашей стране отсутствовал нормативный документ на саму полимеркомпозитную арматуру и методы ее испытаний, что приводило к существенным трудностям при ее сертификации и использовании в строительстве.

Наиболее сложным было проведение испытаний на растяжение стержней ПКА. Существовавшие методики, изложенные в нормативных документах [8, 9], не учитывали специфику стержней ПКА, у которых прочность на растяжение превышает прочность на сжатие более чем в 10 раз. В результате этого при испытании на растяжение по имеющимся нормативным документам происходило разрушение образцов ПКА в захватах либо их проскальзывание.

Между тем, согласно зарубежным исследованиям и нормативным документам [10–14], концы образцов ПКА перед испытанием необходимо замоноличивать в специальные стальные трубки – анкера, предназначенные для передачи усилий от захватов испытательной машины на образец при нагружении. При этом получаемые результаты зависят от методики испытаний: длины рабочей зоны стержня (участка между анкерами), способа обжима анкеров (губками непосредственно за трубку, либо за торец трубок) [15–16].

В настоящее время в нашей стране разработан ГОСТ 31938-2012 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций» [17], в котором принята методика испытаний на растяжение ПКА. Методика аналогична ACI 440.3R-04 [10] и основана на разрушении на рабочем участке образца при приложении к нему осевой растягивающей силы, без разрушения или проскальзывания стержня в зоне захватов или анкеров.

Длина рабочего участка $L_э$ принимается не менее $40d$ стержня, длина анкеров $L_а$, предназначенных для крепления образцов с захватами испытательной машины, принимается в зависимости от диаметра стержня, но не менее 300 мм.

Конструкция образца для проведения испытаний показана на рисунке 1.

Для определения модуля упругости выполняется измерение деформации до тех пор, пока нагрузка не достигнет 50% от предела прочности при растяжении. Предел прочности при растяжении определяют по формуле:

$$\sigma_b = \frac{P}{A},$$

где σ_b – предел прочности при растяжении, МПа;
 P – разрушающая нагрузка при растяжении, Н;
 A – площадь поперечного сечения стержня, мм².

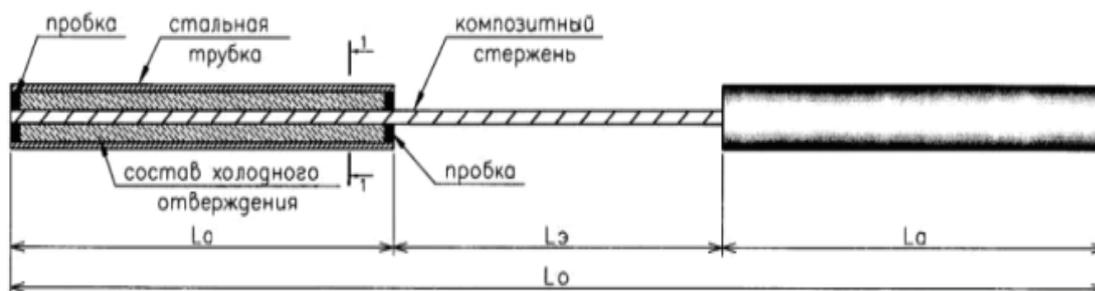


Рисунок 1. Вид типового испытательного образца

Постановка задачи

Несмотря на выход ГОСТа [17] на полимеркомпозитную арматуру и методы ее испытаний, производители зачастую используют данные старых испытаний, которые выполнялись в лабораториях, не оснащенных необходимым оборудованием, и имеют противоречивые, некорректные, а иногда и вовсе скопированные у конкурентов данные. В результатах испытаний повсеместно приводится кратковременная прочность при растяжении независимо от диаметра и типа волокна стержней. При этом отсутствует информация о назначении расчетных значений прочности при растяжении, характере поведения арматуры под нагрузкой и ее разрушении.

Описание исследования

В 2013 году специалистами лаборатории кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета в соответствии с методикой ГОСТа [17] выполнялись испытания на растяжение образцов четырех типов полимеркомпозитной арматуры, имеющих различную структуру и тип поверхностного профиля. Ниже приведены результаты испытаний образцов ПКА с целью определения прочности и модуля упругости при растяжении согласно [17]. Количество образцов каждого диаметра 6 шт. Параметры использованных образцов приведены в таблице 2, результаты испытаний – в таблице 3.

Таблица 2. Образцы, использованные для испытаний

№ п/п	Тип волокна стержня	Тип обмотки стержня	Диаметр стержня, мм	Фото образцов
1	2	3	4	5
1	стекловолокно	одинарное стекловолокно	3,2	
			5	
			6,9	
			9,2	
2	стекловолокно	одинарное базальтовое волокно	4,5	
			7	
3	базальтовое волокно	без обмотки (опесчанена)	2	
			4	
			6	
			8	
4	стекловолокно	одинарное стекловолокно	6	
			8	

Таблица 3. Результаты испытаний

Тип арматуры	Тип волокна стержня, тип обмотки	Диаметр образца, мм	Предел прочности при растяжении σ_{\max} , МПа (среднее для 6 образцов)	Модуль упругости E, МПа (среднее для 6 образцов)	Характер разрушения
1	2	3	4	5	
1	Стекловолоконно, одинарное стекловолокно	3,2	1477,3	50724	Разрыв стержня по сечению в зоне сопряжения свободной зоны с анкером
		5	1197,3	49867,1	
		6,9	1189,83	51003,5	1. Отслоение оплетки от стержня на крайних участках, проскальзывание стержня в зоне анкеровки 2. Разрыв стержня по сечению
		9,2	1003,1	48682,0	
		11	966,43	48989,5	
2	Стекловолоконно, одинарное базальтовое волокно	4,5	1149,6	48 242,6	Разрыв стержня по сечению в зоне сопряжения свободной зоны с анкером
		7	1116,6	47 624,8	
		8	1090,8	50 134,8	1. Отслоение оплетки от стержня на крайних участках, проскальзывание стержня в зоне анкеровки 2. Разрыв стержня по сечению
3	Базальтовое волокно, без обмотки	2	1390	56010	Расслоение стержня по всей длине, либо разрыв стержня по сечению
		4	1268	53281	
		6	1169,5	52242,8	
		8	889,1	52 288,5	
4	Стекловолоконно, одинарное стекловолокно	6	1150,2	49 075, 2	1. Отслоение оплетки от стержня на крайних участках, проскальзывание стержня в зоне анкеровки 2. Разрыв стержня по сечению
		8	1092,1	51 878,6	

а)



б)



Рисунок 2. Характер разрушения образцов ПКА средних диаметров: отслоение оплетки, после чего происходит разрыв основного стержня

Гиздатуллин А.Р., Хозин В.Г., Ку克林 А.Н., Хуснутдинов А.М. Особенности испытаний и характер разрушения полимеркомпозитной арматуры



Рисунок 3. Характер разрушения образцов ПКА малых диаметров: разрыв стержня происходит мгновенно в месте сопряжения стержня с анкером

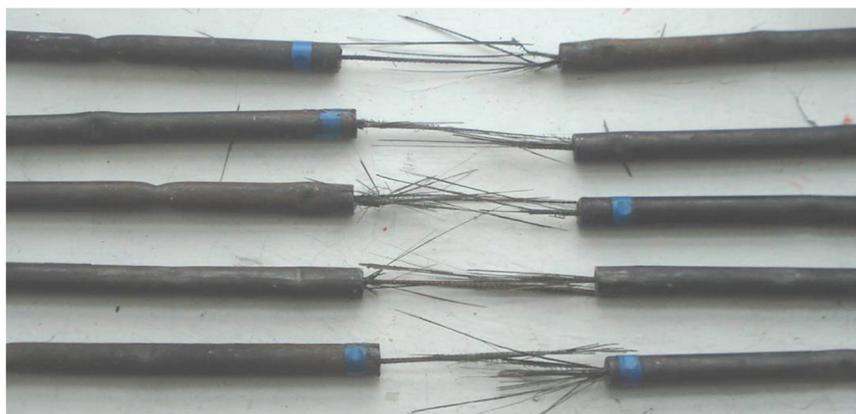


Рисунок 4. Характер разрушения образцов ПКА из базальтового волокна без обмотки: разрыв стержня происходит путем расслоения его по всей длине

При анализе характера разрушения образцов установлено следующее:

1. Разрушение образцов из стекловолокна малых диаметров (5 мм и менее) происходит в одну стадию, путем разрыва стержня в сопряжении свободного участка с анкером при достижении напряжением в стержне значения σ_{\max} .

2. Разрушение образцов из стекловолокна средних диаметров (6–11 мм) происходит в две стадии: вначале происходит отслоение обмотки тела стержня при достижении напряжением в стержне значений $\sim 85\text{--}90\%$ от σ_{\max} , после чего происходит разрыв стержня по сечению.

3. Разрушение образцов из базальтового волокна происходит в одну стадию путем расслоения стержня по всей длине при достижении напряжением в стержне значения σ_{\max} .

Для всех типов ПКА относительное удлинение прямо пропорционально растягивающей нагрузке вплоть до разрушения, в отличие от стали, у которой имеется зона упругой работы, площадка текучести, зона самоупрочнения и разрыва. Это означает, что при работе под нагрузкой у конструкций, армированных ПКА, значения прогибов будут расти равномерно, вплоть до разрушения, пропорционально увеличению внешней нагрузки, в отличие от конструкций, армированных стальной арматурой. Особенностью работы стальной арматуры является наличие этапа, когда прогибы растут без увеличения внешней нагрузки в момент достижения напряжений, соответствующих пределу текучести, что не наблюдается у ПКА. Значения предела прочности на растяжение (временного сопротивления) у всех образцов ПКА находятся в интервале 889,1–1197,3 МПа, что выше, чем у стали 35ГС, равного по ГОСТ 5781-82 [18] 590 МПа, и соответствуют параметрам для высокопрочных сталей класса А-V и А-VI, имеющим значения временного сопротивления 1030 МПа и 1230 МПа соответственно.

По результатам испытаний установлено, что прочность и модуль упругости при растяжении существенно зависят от диаметра стержня. Чем меньше диаметр арматуры, тем выше ее прочность и модуль упругости. Данный факт объясняется тем, что полимеркомпозитная арматура состоит из стеклянных или базальтовых волокон, склеенных полимерным связующим, деформативность которого в несколько раз выше, чем волокна. При растяжении стержня ПКА разрывное усилие воспринимается наружными волокнами, расположенными на поверхности стержня, а затем последовательно через прослойки связующего передается волокнам, находящимся в его сердцевине. В связи с этим в процессе растяжения образца наибольшие напряжения получают волокна, расположенные на поверхности стержня [3, 19, 20]. Внутреннее

Гиздатуллин А.Р., Хозин В.Г., Куклин А.Н., Хуснутдинов А.М. Особенности испытаний и характер разрушения полимеркомпозитной арматуры

напряжение при растяжении в сечении стержня ПКА распределяется неравномерно, как показано на рисунке 5. Фактически у стержней больших диаметров средние волокна (сердцевина) сечения ПКА включается в работу тогда, когда наружные волокна уже имеют значительные внутренние напряжения. Разрушение образцов начинается с разрыва наиболее нагруженных волокон, расположенных по наружному периметру стержня, после чего за счет перераспределения напряжений происходит разрыв волокон в оставшемся сечении стержня.

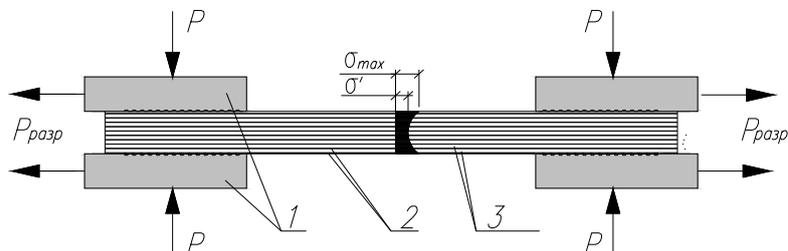


Рисунок 5. Напряженное состояние в сечении стержня стеклопластиковой арматуры при разрыве: 1 – стенки стального анкера, 2 – волокно, 3 – полимерное связующее

Следовательно, чем меньше диаметр стержня, тем равномернее напряжение и полнее включены в работу волокна по сечению стержня и больше значение σ_{max} . А чем больше диаметр стержня, тем больше количество внутренних волокон сердцевины, выключенных из работы на растяжение.

На рисунке 6 показана зависимость предела прочности и модуля упругости при растяжении для различных стержней от их диаметра.

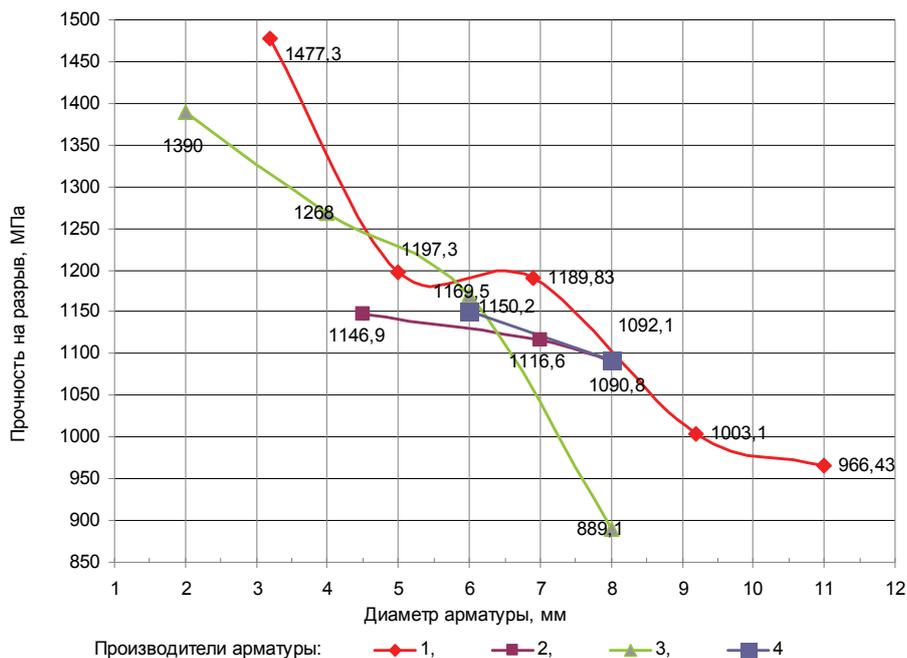


Рисунок 6. Зависимость предела прочности при растяжении от диаметра образцов

Заключение

Характер поведения ПКА под нагрузкой значительно отличается от стальной арматуры: диаграмма « σ – ϵ » практически линейная вплоть до разрушения арматуры, кроме того, имеется масштабный фактор, существенно влияющий на прочностные характеристики ПКА: прочность и модуль упругости ПКА снижаются с увеличением диаметра стержня.

В связи с этим остается открытым вопрос о назначении расчетного предела прочности при растяжении. Данная проблема становится еще более актуальной при учете длительной прочности и модуля упругости при растяжении. Причем, согласно [13], если прочность при растяжении полимеркомпозитной арматуры существенно снижается в процессе нахождения в бетоне, то значение модуля упругости практически не меняется.

Гиздатуллин А.Р., Хозин В.Г., Куклин А.Н., Хуснутдинов А.М. Особенности испытаний и характер разрушения полимеркомпозитной арматуры

Согласно [3] для расчета бетонных конструкций, армированных ПКА, расчетное сопротивление принимается как произведение временного сопротивления на коэффициенты длительной прочности $k_1 = 0.65$, коэффициенты эксплуатации $k_2 = 0.8 - 0.9$ и изготовления $k_3 = 0.8 - 0.95$. В проекте СП «Конструкции из бетона с композитной неметаллической арматурой. Правила проектирования» [21] расчетное сопротивление предложено определять перемножением временного сопротивления на коэффициенты условий работы $\gamma_{f1} = 0.7 - 1$, длительного действия нагрузки $\gamma_{f2} = 0.3 - 0.6$, что соответствует 0.21–0.6 от начального значения временного сопротивления, определенного при кратковременных испытаниях, и декларируемых производителями как прочность ПКА. Согласно ACI 440.1R-06 [10] расчетное значение предела прочности принимается перемножением гарантированного предела прочности, заявленного производителем, на понижающий коэффициент, зависящий от условий эксплуатации и типа волокон $c_E = 0.7 - 1$.

На практике, учитывая низкий модуль упругости ПКА, для обеспечения нормативных требований по второй группе предельных состояний площадь сечения полимеркомпозитной арматуры несущих изгибаемых конструкций становится значительно больше, чем стальной, при тех же нагрузках. Этот факт приводит к неоправданности применения ПКА в обычных конструкциях, в связи с чем чаще всего ПКА находит свое применение для армирования кладки (в виде связей, сеток) [22–26] в слабо нагруженных, работающих на упругом основании конструкциях, где прочностной потенциал ПКА (даже сниженный понижающими коэффициентами) не реализуется в полной мере, либо в конструкциях, подвергающихся воздействию агрессивных сред, где перерасход арматуры компенсируется экономией средств на ремонт [27–30].

В связи с этим дальнейшие исследования и усовершенствование технологии производства ПКА необходимо направить прежде всего на увеличение модуля упругости и теплостойкости полимерного связующего, а не на повышение прочности при растяжении, которая и сейчас имеет нереализуемый потенциал.

Литература

1. Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Р., Куклин А.Н., Пискунов А.А. Сцепление полимеркомпозитной арматуры с цементным бетоном // Известия КГАСУ. 2013. №1(23). С. 211–213.
2. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Берлин А.А. Армированные пластики - современные конструкционные материалы // Российский химический журнал. 2001. Т. XLV. №2. С. 56–74.
3. Фролов Н.П. Стеклопластиковая арматура и стеклопластбетонные конструкции. М.: Стройиздат, 1980. 102 с.
4. Морозова Т.С., Кузнецов Т.С. Внешнее армирование железобетонных колонн композиционным материалом на основе углеволокна // Инженерно-строительный журнал. 2010. №3. С. 35–38.
5. Параничева Н.В., Назмеева Т.В. Усиление строительных конструкций с помощью углеродных композиционных материалов // Инженерно-строительный журнал. 2010. №2. С. 19–22.
6. Курлапов Д.В., Куваев А.С., Родионов А.В., Валеев Р.М. Усиление железобетонных конструкций с применением полимерных композитов // Инженерно-строительный журнал. 2009. №3. С. 22–24.
7. Лешкевич О.Н. Ненапрягаемая арматура для железобетона – нормирование и практика // Строительная газета. 2013. № 45. С. 5–7.
8. ГОСТ 25.601-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах.
9. ГОСТ 25.604-82. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах.
10. ACI 440.3R-04 Guide Test Methods for Fiber-Reinforced Polymers (FRPs) for Reinforcing or Strengthening Concrete Structures, 2004. 40 p.
11. CAN/CSA-S806-02 (R2007) Design and Construction of Building Components with Fibre-Reinforced Polymers. Canadian Standards Association, 2012. 206 p.
12. Kocaoz S., Samaranayake V.A., Nanni A. Tensile characterization of glass FRP bars // Composites: Part B. 2005. Vol. 36. Pp. 127–134.
13. Trejo D., Gardoni P., Kim J., Zidek J. Report FHWA/TX-09/0/6069-1. Long-term performance of GFRP reinforcement, 2009. 124 p.

14. Marta Baena Munoz. Study of bond behavior between FRP reinforcement and concrete. Technology doctorate program. 2010. 308 p.
15. Protasio F. Castro, Nicholas J. Carino. Tensile and nondestructive testing of FRP bars // Journal of composites for construction. 1998. Vol. 2. Pp. 17–27.
16. Novidis D.G., Pantazopoulou S.J. Beam Pull Out Tests of NSM – FRP and Steel Bars in Concrete. Fourth International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE2008). 22–24 July 2008, Zurich, Switzerland. Pp. 323–333.
17. ГОСТ 31938-2012. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. М., 2013. 14 с.
18. ГОСТ 5781-82. Сталь горячекатаная для армирования железобетонных конструкций. Технические условия. М., 1994. 14 с.
19. Барабанщиков Ю.Г., Беляева С.В. Исследование стеклопластиковой арматуры для бетона // Фундаментальные исследования в технических университетах. Материалы X Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2006. С. 332–333.
20. Барабанщиков Ю.Г., Беляева С.В. Модуль упругости пултрузионного стеклопластика // Фундаментальные исследования в технических университетах. Материалы IX Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2005. С. 312–313.
21. Проект СП «Конструкции из бетона с композитной неметаллической арматурой. Правила проектирования». М., 2013. 94 с.
22. Римшин В.И., Кустикова Ю.О. Теоретические исследования по определению величины сцепления базальтопластиковой арматуры с бетоном // Сборник статей по материалам 7-й международной научной конференции. Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов. Том 2. Воронеж: Изд-во ВГАСУ, 2013. С. 18–26.
23. Луговой А.Н. БЗС: Решение проблем трехслойных кирпичных стен [Электронный ресурс]. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: http://www.bzs.ru/library/articles/reshenie_problem_trehsloynnykh_kirpichnykh_sten/ (дата обращения: 03.01.2014).
24. Блазнов А.Н., Волков Ю.П., Луговой А.Н., Савин В.Ф. О химической стойкости стеклопластиковой арматуры // Проектирование и строительство в Сибири. 2003. №3(15). С. 34–37.
25. Луговой А.Н. Дюбели «БИЙСК» в многослойных теплоизоляционных системах // СтройПРОФИль. 2002. №6(20). С. 60–61.
26. Русинов А. Композиты в строительстве: упругий модуль заинтересованности // Строительные ведомости. 2013. №19(423). С.4–5.
27. Benmokrane B., El-Salakawy E., Cherrak Z., Wiseman A. Fibre-reinforced polymer composite bars for the structural concrete slabs of a Public Works and Government Services Canada parking garage // Canadian journal of Civil Engineering. 2004. Pp. 732–748.
28. El-Salakawy E., Kassem C., Benmokrane B. Field application of FRP composite bars as reinforcement for bridge decks // 4th Structural Specialty Conference of the Canadian Society for Civil Engineering. Montréal, June 5–8, 2002.
29. Trejo D., Aguiñiga F., Yuan R.L., James R.W., Keating P.B. Characterization of design parameters for fiber reinforced polymer composite reinforced concrete systems. Report No.FHWA/TX-5/9-1520-3. 2003. [Электронный ресурс]. URL: <http://tti.tamu.edu/documents/9-1520-3.pdf>.
30. Ametrano Dave. Bond characteristics of glass fibre-reinforced polymer bars embedded in high performance and ultra-high performance concrete. 2011. Theses and dissertations. Paper 670.

*Антон Ринатович Гиздатуллин, Казань,
+79172874466; эл. почта: antonchiks@mail.ru*

*Вадим Григорьевич Хозин, 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1
+78432383913; эл. почта: khozin@kgasu.ru*

*Антон Николаевич Куклин, 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1
+79872639336; эл. почта: labmost@kgasu.ru*

*Амиль Мансурович Хуснутдинов, 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1
+78432383913; эл. почта: khozin@ksaba.ru*

© Гиздатуллин А. Р., Хозин В. Г., Куклин А. Н., Хуснутдинов А. М., 2014

Механика разрушения системы «газобетонная кладка – штукатурное покрытие»

К.т.н., доцент В.А. Парута,

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Аннотация. Прочностные свойства штукатурных растворов необходимо назначать с учетом механики разрушения системы «кладка – штукатурное покрытие», понимая процессы, протекающие при его твердении и эксплуатации. Рассмотрение внутрискрутурных напряжений в штукатурном покрытии и зоне его контакта с кладкой, процессов зарождения, накопления и развития трещин при циклических и силовых нагрузках является предварительным условием в построении теории механики разрушения такой системы.

В статье рассмотрены процессы, протекающие при твердении штукатурного раствора, механика разрушения системы «кладка – штукатурное покрытие». Исходя из информации о процессах, протекающих при нанесении и твердении штукатурного покрытия, и данных механики разрушения, запроектированы составы штукатурных растворов для газобетонной кладки. Полученные растворы обладают необходимыми физико-механическими свойствами и трещиностойкостью. Применение таких растворов обеспечит высокую долговечность штукатурного покрытия и стеновой конструкции.

Ключевые слова: механика разрушения; газобетон; штукатурное покрытие

Широкое применение автоклавного газобетона требует материалов и технологий для его отделки. Разработка составов штукатурных растворов для автоклавного газобетона и технологии их применения является актуальной задачей, которую решают многие специалисты [1, 2, 3, 4]. Недостатком разработанных составов является то, что им всем в той или иной мере присуще трещинообразование [3, 5], которое приводит к разрушению штукатурного покрытия и снижению долговечности ограждающей конструкции.

По нашему мнению, происходит это из-за того, что при проектировании состава и свойств штукатурного покрытия не в полной мере учитывается совместность его работы с газобетонной кладкой. Стеновую конструкцию следует рассматривать как многослойную систему, для которой необходимо, в зависимости от характеристик материала кладки, деформаций кладки и возникающих напряжений в кладке и штукатурном покрытии, целенаправленно подбирать состав штукатурной смеси с определенными качественными и количественными параметрами.

Нормативные документы определяют необходимые параметры для штукатурных растворов: среднюю плотность, прочность при сжатии и при изгибе, водопоглощение, морозостойкость, паропроницаемость, адгезию к стеновому материалу. При этом в разных нормативных документах требуются различные показатели прочности и не оговариваются требования по трещиностойкости для фасадных штукатурок. Не совсем понятно, из каких предпосылок вытекают требования по прочностным параметрам.

Задачей исследования является разработка теоретических и практических основ совместной работы газобетонной кладки и штукатурного покрытия, на основе которых можно проектировать составы штукатурных растворов с высокой трещиностойкостью. Для определения параметров, которыми должно обладать штукатурное покрытие, необходимо знать процессы, протекающие в системе «кладка – покрытие» при нанесении штукатурного раствора на кладку, его твердении и эксплуатации, а также понимать механику разрушения системы. Рассмотрение внутрискрутурных напряжений в штукатурном покрытии и зоне его контакта с кладкой, процессов зарождения, накопления и развития трещин при циклических (нагревании и охлаждении, замораживании и оттаивании, увлажнении и высушивании) и силовых нагрузках является предварительным условием в построении механики разрушения системы. Это позволит предсказать поведение системы «кладка – покрытие» во времени, разработать рекомендации по предотвращению деструктивных процессов, повышению долговечности штукатурного покрытия и ограждающей конструкции. Использование картины разрушения, расчет конкретных показателей напряженно-деформированного состояния и других энергетических и силовых параметров механики разрушения позволят проектировать составы штукатурного раствора с необходимыми прочностными параметрами и трещиностойкостью.

Теоретические основы совместной работы газобетонной кладки и штукатурного покрытия

Разрушение штукатурного покрытия связано с образованием, накоплением и развитием в структуре материала дефектов (микро- и макротрещин), которые образуются при нанесении, твердении и эксплуатации [6, 7, 8]. Особенностью процесса твердения штукатурного раствора является то, что гидратация цемента протекает при недостаточном количестве воды из-за ее интенсивного испарения и поглощения пористым основанием. В этих условиях формируется дефектная структура цементного камня, образуются неравновесные, метастабильные поликристаллические новообразования. Твердение при пониженном В/Ц приводит к неполной реализации вяжущего потенциала цемента, падению прочности, повышенному трещинообразованию и снижению долговечности затвердевшего штукатурного покрытия [9–11].

Происходит гидравлическая (0,3...0,8 мм/м) и пластическая (2...5 мм/м) усадка штукатурного раствора [1, 12–15], а так как газобетонная кладка сдерживает эти деформации, то это приводит к возникновению напряжений в штукатурном покрытии (δ), которые в семь раз превышают его предел прочности при растяжении:

$$\delta = \frac{\Delta \varepsilon * E}{1 - \mu},$$

где E и μ – модуль упругости и коэффициент Пуассона штукатурного покрытия; $\Delta \varepsilon$ – разность деформаций штукатурки и газобетонного основания [5].

Из-за этих напряжений и из-за того, что уменьшение степени гидратации цемента привело к снижению предельной растяжимости материала на 20...50 % [3, 5, 16], происходит трещинообразование в штукатурном покрытии, на поверхности и в объеме материала (рис. 1b, c), а также в контактной зоне с газобетонным основанием (рис. 1a).

В результате формируется дефектная структура материала, включающая поры, трещины и совмещенные поры с трещинами. Трещины в штукатурном покрытии распространяются по всем направлениям. В цементном камне они проходят преимущественно вокруг или через негидратированные зерна цемента, вдоль кристаллов портландита, которые имеют склонность к раскалыванию, а также через поры. Устье трещин располагается около зерен песка, и вблизи него наблюдается множество микротрещин. Трещины имеют разветвления, зигзагообразные включения длиной 10 мкм, а также пересечения. Наблюдаются неразрушенные участки цементного камня, являющиеся мостиками прочности [17, 18].

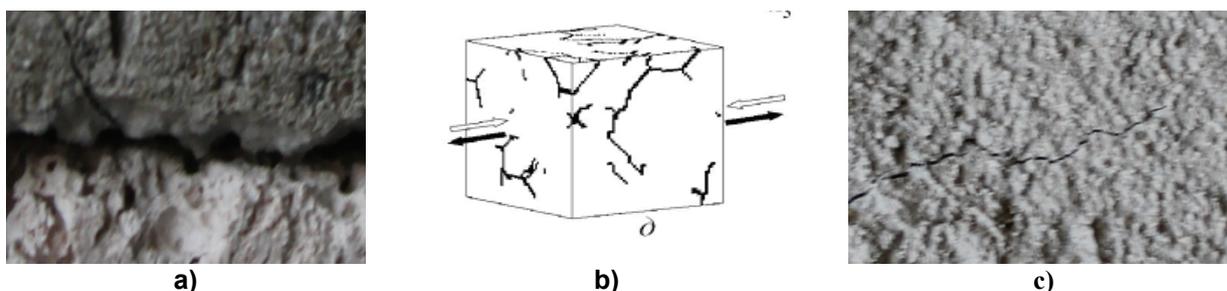


Рисунок 1. Трещинообразование: а) в контактной зоне «газобетонное основание – штукатурное покрытие»; б) в объеме штукатурного раствора; с) на его поверхности

При эксплуатации на стеновую конструкцию оказывают влияние комплексные нагрузки (силовые, температурные, влажностные и коррозионные), под воздействием которых происходит развитие дефектов, образовавшихся в структуре материала на стадии твердения. Циклические температурно-влажностные воздействия (рис. 2, 3) приводят к деформации (ΔL_p , ΔL_c , $\Delta L_{тв}$) и дополнительным напряжениям в материале (δ).

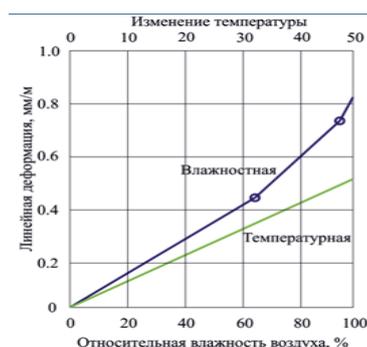


Рисунок 2. Деформации штукатурного покрытия

$$\Delta L_p = \alpha \Delta T^p L; \Delta L_c = \alpha \Delta T^c L; \Delta L_{me} = (\alpha \Delta T L F_m) + (\Delta L_q L),$$

где ΔL_p , ΔL_c – деформации растяжения и сжатия; α – коэффициент температурного удлинения материала; ΔT – разность температур; L – длина стенового элемента; ΔL_{TB} – тепловлажностные деформации; F_m – показатель материальных дефектов; ΔL_q – влажностные деформации [3].

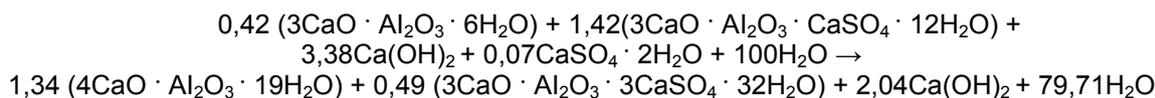
$$\delta = k \cdot \sqrt{[\alpha_t + b \cdot (L - c)] \delta^*}$$

$$\delta^* = E \cdot \alpha_t \cdot \Delta t,$$

где E – модуль упругости; α_t – коэффициент линейного расширения штукатурного покрытия; Δt – расчетный перепад температур.

Влажностные деформации набухания и усадки совместно с полем температурных деформаций способствуют развитию трещин в материале. Для материала характерна неоднородность напряженного состояния. На границе цементной матрицы и кварцевого заполнителя – двух фаз с различными КТР (коэффициентом температурного расширения α) – при изменении температуры возникают сжимающие напряжения, действующие на фазу с высоким α , и растягивающие, действующие на фазу с меньшим α . Локальные напряжения особенно велики в устье образовавшейся трещины, где происходит концентрация напряжений, причем они тем больше, чем больше ее размер. При напряжениях сверх некоторого критического значения происходит подрастание трещины.

При увлажнении штукатурного покрытия менее обводненные гидраты, образовавшиеся ранее, становятся термодинамически нестабильными и стремятся к переходу в более обводненные, стабильные в новых условиях гидратные фазы:



Процесс перекристаллизации сопровождается увеличением объема твердой фазы (до 45 %), что приводит к значительным внутренним напряжениям в материале, что также способствует развитию микротрещин. Концентрация этих микротрещин растет, и при достижении некоторого критического значения образуются макроскопические трещины [19]. Рост макроскопических трещин проходит через зону контакта с заполнителем или через цементный камень в зависимости от их прочности и наличия дефектов. Когда деформация в вершине трещин достигает критического значения, область разрушается, длина трещины возрастает, напряжение перераспределяется на соседние элементы, после чего процесс повторяется. Перераспределяя деформации и напряжения в материале, трещины, соединяясь, продолжают расти (рис. 3).



Рисунок 3. Развитие трещин в штукатурном покрытии при эксплуатационных воздействиях

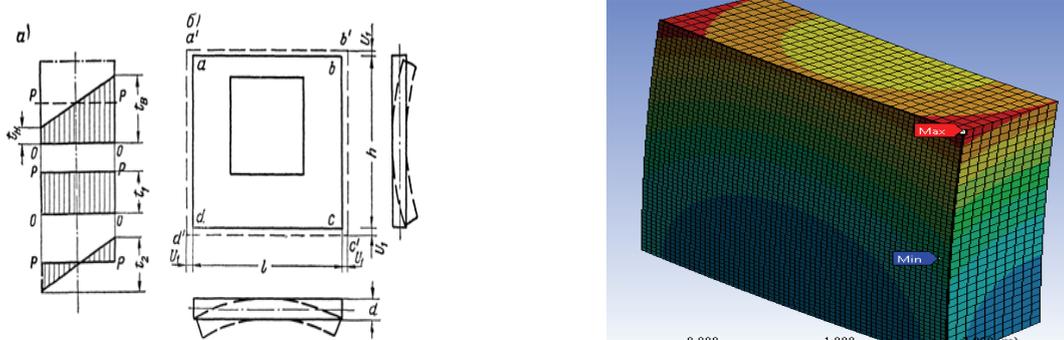


Рисунок 4. Деформации стеновой конструкции и изополя напряжений

Штукатурное покрытие не работает обособленно в стеновой конструкции, поэтому на его напряженное состояние оказывают влияние деформации кладки. Деформация кладки происходит под воздействием постоянных и временных нагрузок, усадки кладочного раствора, карбонизации

Парута В.А. Механика разрушения системы «газобетонная кладка – штукатурное покрытие»

газобетона, увлажнения парообразной влагой, мигрирующей из помещения и конденсирующейся внутри конструкции, температуры и влажности окружающей среды, ветровых нагрузок, деформации железобетонного каркаса [14, 20]. Вследствие этого стеновая конструкция испытывает деформации растяжения и сжатия, изгиба из плоскости (рис. 4, 5). При достижении определенного значения растягивающей нагрузки из-за деформации кладки происходит дальнейшее подрастание трещин в штукатурном покрытии и декоративно-защитном слое (рис. 5b).

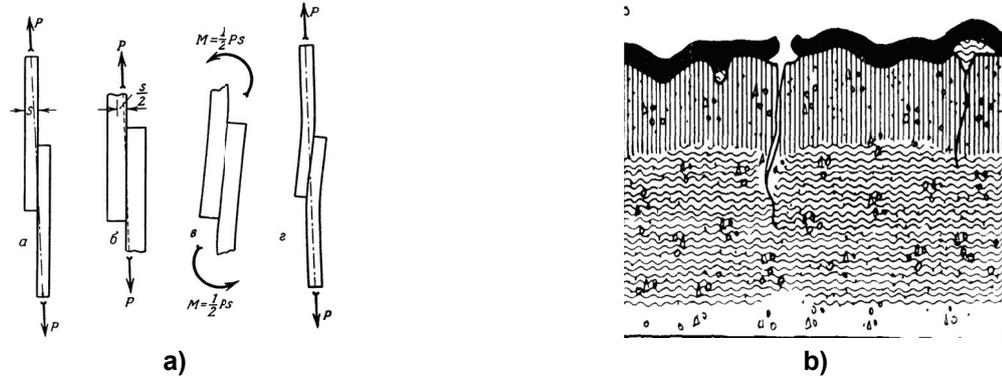


Рисунок 5. Деформации стеновой конструкции и штукатурного покрытия (а), трещинообразование в стеновой конструкции, штукатурном покрытии и декоративно-защитном слое (b)

Из-за разности деформаций и модулей упругости газобетонного основания и штукатурного покрытия, в контактной зоне между ними возникают деформации (рис. 5, 6) и напряжения сдвига (τ) (рис. 6), которые являются причиной развития магистральной трещины в контактной зоне (рис. 6, 7):

$$\tau = [\Delta T_1 \alpha_1 - \Delta T_2 \alpha_2] / \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right],$$

где τ – напряжение сдвига от температурных деформаций, кгс/см²; ΔT_1 , ΔT_2 – разность температуры штукатурного покрытия и кладки, °С; α_1 , α_2 – коэффициенты термического расширения кладки и штукатурного покрытия; E_1 , E_2 – модули упругости кладки и штукатурного покрытия, кгс/см².

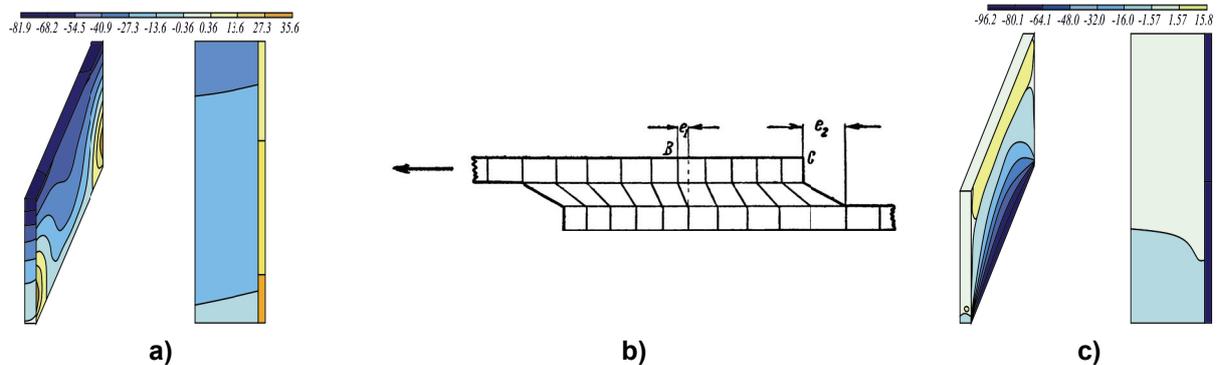


Рисунок 6. Температурные деформации (а, b) и напряжения (с) в контактной зоне «газобетонная кладка – штукатурное покрытие»

Особенностью процесса является то, что магистральная трещина в контактной зоне развивается на границе двух разнородных материалов с различными свойствами – газобетонной кладке и штукатурке (рис. 7).

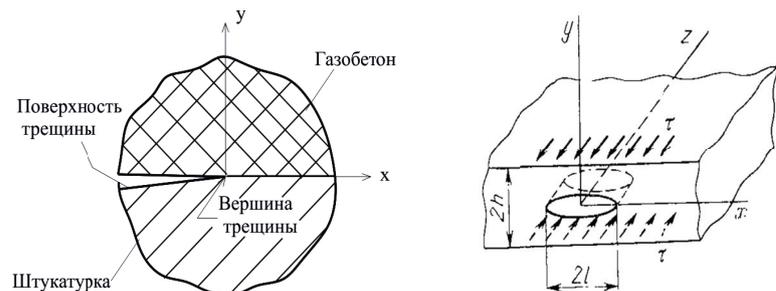


Рисунок 7. Развитие магистральной трещины в контактной зоне «газобетонная кладка – штукатурное покрытие»

Парута В.А. Механика разрушения системы «газобетонная кладка – штукатурное покрытие»

Для системы «кладка – штукатурное покрытие» характерно усталостное разрушение при относительно низком уровне напряжений и частой их цикличности, которое приводит к прорастанию магистральной трещины в контактной зоне между штукатуркой и кладкой и образованию семейства магистральных трещин в штукатурном покрытии со скоростью (dl/dN):

$$dl / dN = A(\Delta K)^n ,$$

где A и n – эмпирические коэффициенты, $n = 2-7$, с увеличением хрупкости материала n увеличивается; $\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$ – перепад коэффициента интенсивности напряжений за один цикл; N – число циклов.

Разрушение адгезионного соединения не происходит сразу по всей поверхности. Из-за того что напряжения в контактной зоне распределены неравномерно, участки, подвергающиеся более высоким напряжениям, разрушаются в первую очередь, уменьшая тем самым прочность всей контактной зоны в целом. Старт и рост магистральной трещины в контактной зоне определяются состоянием и процессами у ее вершины и реализуются по механизму, который включает развитие микротрещин в зоне предразрушения и их объединение в макротрещину. Основной причиной развития макротрещины является изменение деформаций и напряжений в вершине трещины, возникающие при увлажнении и высушивании, нагревании и охлаждении стеновой конструкции и штукатурного покрытия. В вершине микротрещины концентрируется напряжение. Пока уровень напряжений меньше предельного значения адгезионной или когезионной прочности, трещина не растет. Если в ходе дальнейшего роста внешней нагрузки деформации и напряжения в устье трещины преобладают предельный уровень, произойдет ее подрастание (рис. 7).

На обратном ходе цикла нагружения (снижении температуры или влажности) происходит частичное восстановление геометрии вершины трещины и размера упругопластической зоны, однако в дальнейшем трещина увеличивается. С ростом трещины растет и напряжение в ее вершине, и когда размер трещины достигает критических значений, а напряжение в вершине трещины превосходит поверхностную энергию разрушения вещества, то происходит неуправляемое разрушение соединения и отслоение штукатурного покрытия от газобетонной кладки.

Возникновение и рост трещин может происходить как непосредственно на границе контакта кладки со штукатурным покрытием, так и в штукатурном покрытии или газобетонной кладке, что определяется соотношением величин адгезии между ними к величине их когезии. Чем ниже адгезия и выше когезия, тем больше вероятность разрушения соединения непосредственно по границе – адгезионный характер разрушения (рис. 8).

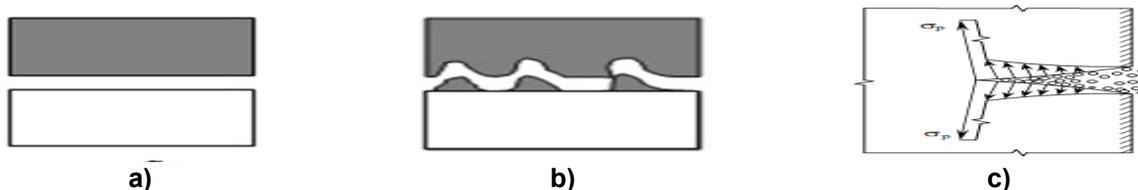


Рисунок 8. Виды разрушений в контактной зоне «газобетонная кладка – штукатурное покрытие»: а) адгезионное; б) смешанное; в) расклинивающее действие водных пленок в магистральной трещине

Процесс разрушения интенсифицируется из-за наличия влаги, агрессивных жидкостей и газов, отрицательных температур. Влага, проникая в устье трещин штукатурного покрытия и контактной зоны «кладка – покрытие», создает расклинивающее давление, которое способствует развитию трещин (рис. 8с). При испарении влаги расклинивающие силы перестают действовать и в материале возникают напряжения усадки. С увеличением относительной влажности окружающей воздушной среды материал вновь увлажняется, а трещины раскрываются и развиваются.

Процесс разрушения интенсифицируется из-за воздействия на ограждающую конструкцию агрессивных газов и жидкостей (окиси углерода, двуокиси серы, азотных соединений и др.). Так, SO_3 , соединяясь с атмосферной влагой, превращается в серную кислоту, а затем в виде ионов SO_4 разрушает силикаты кальция и карбонатные образования в штукатурке и кладке. В трещинах образуются продукты коррозии, которые оказывают расклинивающее влияние, что также способствует развитию магистральных трещин в штукатурном растворе и контактной зоне.



Рисунок 9. Разрушение и отслоение штукатурного покрытия от газобетонной кладки [21]

Еще одним из видов разрушающего воздействия внешней среды в период эксплуатации стеновой конструкции является многократное замораживание и оттаивание. Замерзающая в трещинах штукатурного покрытия и контактной зоны влага увеличивается в объеме, вызывая значительные напряжения в устье трещины, что приводит к ее подрастанию [13]. В результате вышеописанных процессов происходит разрушение штукатурного покрытия и его отслоение от газобетонной кладки (рис. 9).

Для того чтобы предотвратить трещинообразование в системе «кладка – штукатурное покрытие», проектирование штукатурных растворов необходимо вести с учетом процессов, протекающих при нанесении и твердении раствора, и напряжений, возникающих в штукатурном покрытии из-за деформаций стеновой конструкции и самого покрытия. Необходимо минимизировать количество усадочных трещин, которые возникают в покрытии при нанесении и твердении штукатурного раствора. Прочность при растяжении раствора, деформативность раствора и контактной зоны должны обеспечивать высокую трещиностойкость штукатурного покрытия и контактной зоны. Только в этом случае можно будет обеспечить высокую долговечность штукатурного покрытия и стеновой конструкции в целом.

Проектирование составов штукатурных покрытий с высокой трещиностойкостью

Целью исследований было получение штукатурных растворов с высокой трещиностойкостью при обеспечении требований нормативных документов по средней плотности, прочности при сжатии и изгибе и других параметрах. Это обеспечит оптимальные условия работы системы «газобетонная кладка – штукатурное покрытие» и высокую долговечность стеновой конструкции.

Исходя из вышеизложенных теоретических предпосылок были подобраны составы штукатурных смесей на различных видах заполнителей и наполнителей – вермикулитовом и из боя газобетона (смесь №1), карбонатном и перлитовом (смесь №2). Для оптимизации рецептурно-технологических параметров использовали пятифакторный эксперимент со следующими варьируемыми факторами (таблица).

Таблица. Диапазон варьирования факторов

Вид смеси	Диапазон варьирования	Расход вяжущего, кг/м ³	Расход заполнителя и наполнителя, м ³ /м ³	Расход фибры, кг/м ³	Расход редиспергируемого полимерного порошка Winnapas 5043 H, %	Расход Tylose MBZ 15009, %
		X1	X2	X3	X4	X5
Смесь №1	1	500	1,05/1	1,2	5	0,5
	0	400	1,05/1	0,9	3	0,3
	-1	300	1,05/1	0,6	1	0,1
Смесь №2	1	400	1,05/1	1,2	5	0,5
	0	300	1,05/1	0,9	3	0,3
	-1	200	1,05/1	0,6	1	0,1

Для определения свойств штукатурного раствора изготавливали образцы-балочки размером 40x40x160мм. Балочки формовали на газобетонном основании. Режим твердения – воздушно-сухой, моделирующий работу штукатурного покрытия в реальных условиях. После 28 суток твердения определяли основные физико-механические свойства: прочность при сжатии и изгибе, среднюю плотность и др. Трещиностойкость определяли качественно, визуально – по наличию трещин в покрытии, и количественно, рассчитывая отношение прочности при изгибе к прочности при сжатии.

В результате получена штукатурка, позволяющая обеспечить совместность работы газобетонной кладки со штукатурным покрытием и тем самым высокую долговечность стеновой

конструкции. Основные физико-механические характеристики штукатурки из смеси №2: средняя плотность 700–1100 кг/м³, прочность при изгибе 10–25 кг/см², прочность при сжатии 15–35 кг/см², коэффициент трещиностойкости 0,25–1,0 (рис. 10 а–д). Для смеси №1: средняя плотность 600–1500 кг/м³, прочность при изгибе 12–18 кг/см², прочность при сжатии 18–36 кг/см², коэффициент трещиностойкости 0,56–0,74 (рис. 11 а–д).

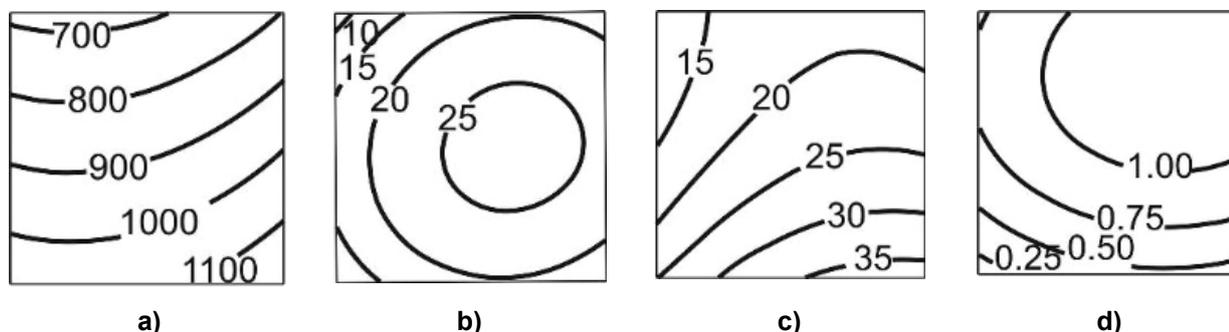


Рисунок 10. Средняя плотность (а), прочность при изгибе (б), прочность при сжатии (с), коэффициент трещиностойкости (д) состава №2

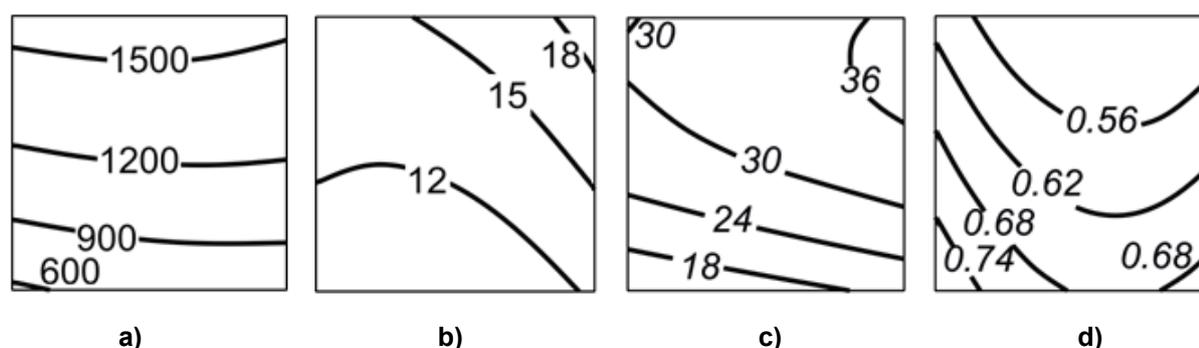


Рисунок 11. Средняя плотность (а), прочность при изгибе (б), прочность при сжатии (с), коэффициент трещиностойкости (д) состава №1

Полученные штукатурные растворы удовлетворяют требованиям нормативных документов по средней плотности (600–1600 кг/м³), прочности при изгибе (10–25 кг/см²) и сжатии (25–50 кг/см²). Штукатурное покрытие обладает высокой трещиностойкостью, коэффициент трещиностойкости составляет 0,25–1,0, тогда как трещиностойкой считается штукатурка с показателем больше 0,26.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что целенаправленной модификацией штукатурной смеси можно получить штукатурное покрытие с высокой трещиностойкостью и обеспечить оптимальные условия совместной работы «газобетонная кладка – штукатурное покрытие». Это, в свою очередь, обеспечит повышение долговечности стеновой конструкции.

Выводы

1. При проектировании прочностных параметров и трещиностойкости штукатурных растворов необходимо основываться на механике разрушения системы «кладка – штукатурное покрытие». Следует назначать конкретные требования по прочности при сжатии, изгибе и трещиностойкости исходя из напряжений, возникающих в штукатурном покрытии при твердении и эксплуатационных воздействиях.

2. Обеспечить необходимые свойства штукатурных растворов можно путем целенаправленной модификации, то есть введением редуцируемых полимерных порошков, эфиров целлюлозы, низкомолекулярных наполнителей, микродисперсным армированием.

4. В результате целенаправленной модификации получены штукатурные растворы со средней плотностью 600–1500 кг/м³, прочностью при изгибе 10–25 кг/см², прочностью при сжатии 15–36 кг/см², что соответствует требованиям нормативных документов. Материал обладает высокой трещиностойкостью, коэффициент трещиностойкости 0,25–1,0, что обеспечит высокую долговечность штукатурного покрытия и стеновой конструкции.

Литература

1. Парута В.А., Семина Ю.А., Столяр Е.А., Устенко А.В., Брынзин Е.В. Особенности технологии возведения и эксплуатации наружных стен из автоклавного газобетона // Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века. 2012. №12. С. 35–39.
2. Гранау Э. Предупреждение дефектов в строительных конструкциях. М.: Стройиздат, 1980. 217 с.
3. Сажнева Н.Н., Сажнев Н.П., Урецкая Е.А. Защитные системы для отделки ячеистого бетона пониженной плотности // Строительные материалы. 2009. №1. С. 17–19.
4. Халимов Р.К. Исследование совместной работы строительных материалов в составе современных многослойных теплоэффективных наружных стен зданий: Дисс...канд. техн. наук. Уфа, 2007.
5. Паплавскис Я., Фрош А. Требования к штукатурным составам для наружной отделки стен из ячеистых бетонов // Проблемы эксплуатационной надежности наружных стен на основе автоклавных газобетонных блоков и возможности их защиты от увлажнения. Штукатурные составы для наружной отделки стен из газобетона: материалы семинара / Под ред. Н.И. Ватина. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 10–15.
6. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. Одесса, 1998. 168 с.
7. Schneider U. Dumat, F. Strukturbeeinflussung zementgebundener Baustoffe mittels Mikrowellen // Betontechnik. 1988. Vol. 9. Pp. 44–46.
8. Celarie F., Prades S., Bonamy D., Ferrero L., Bouchaud E., Gulliot C., Marliere C. Glass breaks like metal, but at the nanometer scale // Physical Review Letters. 2003. Vol. 90 (7). Pp. 075504/1-075504/4.
9. Vasicek J. Trvanlivost a odolnost autoklavovanych porovitych betonu pri posobeni susnych vnejsich jevu // Stavivo. 1965. No. 6. Pp. 24–28.
10. Homann M. Richtig Bauen mit Porenbeton. Stuttgart, 2003. 268 p.
11. Helmut Künzel. Außenputz. Untersuchungen, Erfahrungen, Überlegungen. Fraunhofer: IRB Verlag, 2003. Pp. 23–27.
12. Горшков А.С., Кнатько М.В., Рымкевич П.П., Оценка долговечности стеновой конструкции // Семинар «Однослойные ограждения из автоклавного газозолобетона в современном домостроении», 24 ноября 2009 г. Екатеринбург. С. 12-16.
13. Cotterell B., Mai Yiu-Wing. Crack Growth Resistance Curve and Size Effect in the Fracture of Cement Paste // Journal of Materials Science. 1987. No.8. Pp. 2734–2738.
14. Struble L.J., Stutzman P.E., Fuller E.R. Microstructural Aspects of The Fracture of Hardened Cement Paste // Journal of American Ceramic Society. 1989. No.12. Pp. 2295–2299.
15. Комохов П.Г., Попов В.П. Энергетические и кинетические аспекты механики разрушения бетона. Самара: «Строительство» РИА, 1999. 111 с.
16. Емельянов А.А. Повреждения наружных панелей жилых полносборных зданий при температурных деформациях по данным натурных исследований // Анализ причин аварий и повреждений строительных конструкций. Выпуск 2. Под ред. А.А. Шишкина. М.: Издательство литературы по строительству. 1964. С. 153–177.
17. Struble L. Microstructure and Fracture at the Cement Paste-Aggregate Interface // Bonding in Cementitious Composites: Symposium, Boston, December 2–4, 1987. Pittsburgh, 1988. Pp. 11–20.
18. Powers T.S. A Hypothesis on carbonation shrinkage // Journal of Portland Cement Association. Research Development Laboratory. 1962. Vol. 4. No.2. Pp. 26-31.
19. Herman H. Advances in Thermal Spray Technology // Advanced Materials & Processes. 1990. No. 4. Pp. 41–45.
20. Галкин С.Л., Сажнев Н.П., Соколовский Л.В., Сажнева Н.Н. Применение ячеистобетонных изделий. Теория и практика. Минск: Стринко, 2006. 448 с.
21. Гринфельд Г.И. Инженерные решения обеспечения энергоэффективности зданий. Отделка кладки из автоклавного газобетона: учеб. пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. 130 с.

Валентин Анатольевич Парута, г. Одесса, Украина

+38(048)7238434; эл. почта: docent2155@gmail.com

© Парута В. А., 2014

Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция

*Д.ф.-м.н., профессор Ю.А. Абзаев;
д.т.н., профессор Ю.С. Саркисов,
Томский государственный архитектурно-строительный университет;
д.т.н., профессор Т.В. Кузнецова,
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева;
д.т.н., профессор С.В. Самченко,
Московский государственный строительный университет;
д.ф.-м.н., профессор А.А. Клопотов,
Томский государственный архитектурно-строительный университет;
к.т.н., доцент В.Д. Клопотов,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет;
младший научный сотрудник Д.А. Афанасьев,
Научно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим*

Аннотация. Алюминаты кальция оказывают определяющее влияние на гидравлическую активность цемента, в связи с этим их детальное изучение является актуальной задачей. Цель настоящей работы – определение фазового состава и детальный анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция методом рентгенофазового анализа.

Исследования порошка моноалюмината кальция проводились на дифрактометре ДРОН 4–07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съёмки производились на медном излучении ($K\alpha$) по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,020 и временем экспозиции в точке 1 сек, угловом диапазоне 6–82 °.

В работе показано, что основной фазой в минерале моноалюмината кальция является соединение Al_2O_3 . Также идентифицированы следующие структурно-фазовые состояния: структурный мотив $AlCaO$ и соединения Al_2O_3 , Fe_3O_4 , CaO . Структурный мотив $AlCaO$ обнаружен в форме двух модификаций (кубической и орторомбической) с высокой долей их суммарных интенсивностей (18,3 и 29,6 % соответственно). Также в исследуемом минерале обнаруживаются вклады в интегральную интенсивность как от кристаллических, так и от аморфной структур, а также фоновое излучение. Для аморфных структур характерно сохранение ближнего порядка в расположении атомов.

Ключевые слова: кристаллическое строение; параметры решетки; аморфная фаза; моделирование аморфной фазы

Введение

Получение различных разновидностей цементов с заданными свойствами – одна из актуальных задач современного строительного материаловедения. С этой целью как в нашей стране, так и за рубежом проводят многочисленные исследования по модифицированию свойств клинкерных минералов и технологии получения клинкера, изменяя как структуру клинкерных соединений, так и соотношение аморфных и кристаллических фаз, определяющих гидравлическую активность и другие эксплуатационные характеристики цемента. В зарубежных работах [1, 2] исследователи уделяют пристальное внимание изучению кристаллического состояния в исходном сырье, а также в продуктах обжига и делают суждение по результатам проведенных исследований о качестве получаемого клинкера. Однако аморфной фазе, ее роли, уделяется недостаточное внимание. Очевидно, что реакционная способность цементного клинкера во многом определяется долей аморфного состояния вещества, и в полной мере это относится к алюминатам кальция как первичным клинкерным минералам. Следовательно, уточнение фаз клинкерных минералов как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии позволяет направленно регулировать свойства цементного клинкера различного технического назначения, что и определяет актуальность подобных исследований [3].

При обжиге портландцементного клинкера при 1100–1300 °С протекают сложные физико-химические процессы образования алюминатов кальция различного состава [4–15]:

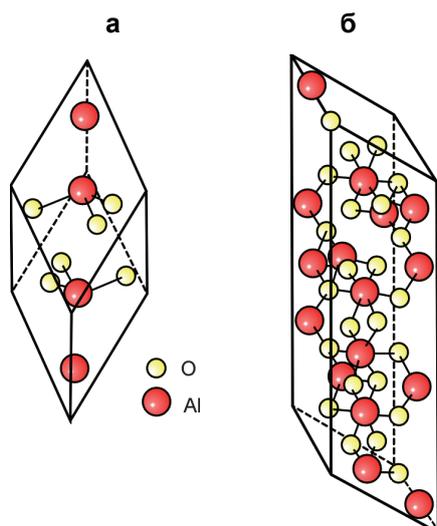


Рисунок 1. Тригональная 10-атомная ячейка α - Al_2O_3 (а) и 40-атомная элементарная ячейка γ - Al_2O_3 (б) [19]

Фазовые переходы от δ -, θ -, χ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 представляют собой перестройку самой анионной подрешетки. Все остальные соединения являются промежуточными и стабилизированы молекулами воды или ОН-группами [17] с общей формулой: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < n < 0,6$.

Таблица 1. Содержание примесей оксидов в алюминатах кальция, %

Оксиды-примеси	Минералы клинкера	
	CA	C ₄ AF
Na ₂ O	1,0	0,1
MgO	1,4	3,0
SiO ₂	3,7	3,6
NiO ₂	0,2	1,6
Ma ₂ O ₃	–	0,7
Fe ₂ O ₃	5,1	21,4

Соединение α - Al_2O_3 (корунд) широко распространено и является практически важной кристаллической модификацией оксида алюминия. Элементарная ячейка α - Al_2O_3 принадлежит к ромбоэдрической сингонии $R\bar{3}c$ (параметры ячейки в ромбоэдрической установке $a = 0,5128$ нм и $\alpha = 55,3^\circ$ и в гексагональной $a = 0,4884$ нм и $c = 1,2849$ нм) и содержит 10 базисных атомов [17, 18]. Элементарная ячейка корунда (α - Al_2O_3) образуется двумя молекулами (рис. 1а) [19]. Атомы кислорода четырехкратно координированы атомами алюминия. Атомы алюминия координированы шестью атомами кислорода, причем имеются три ближайших атома на расстоянии 0,1866 нм и три атома, следующих за ближайшими на расстоянии 0,1983 нм.

Кроме того, из большого набора метастабильных кристаллических модификаций оксида алюминия наиболее важным и распространенным каталитическим материалом является соединение γ - Al_2O_3 . Отжиг аморфного соединения Al_2O_3 приводит к образованию кристаллической модификации γ - Al_2O_3 (рис. 1б) [19]. Соединение γ - Al_2O_3 имеет структуру дефектной шпинели с вакансиями в катионных положениях [20]. Элементарная ячейка 40-атомная γ - Al_2O_3 на основе структуры шпинели с двумя катионными вакансиями в октаэдрических положениях, максимально удаленных друг от друга, приведена на рисунке 1б [19]. Пространственная группа $I41/amd$ соединения γ - Al_2O_3 и параметры элементарной ячейки следующие: $a = 0,5647$ нм, $b = 0,5612$ нм, $c = 1,6778$ нм, $\alpha = 59,79^\circ$, $\beta = 55,24^\circ$, $\gamma = 59,67^\circ$. Атомы Al шести- и четырехкратно координированы атомами O. Наличие катионных вакансий в структуре γ - Al_2O_3 приводит к тому,

Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В., Самченко С.В., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция

что атомы О координированы тремя и четырьмя атомами А1. Соединение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – конечная форма высокотемпературной перекристаллизации оксида алюминия (1000–1300 °С) с ромбэдрической координацией алюминия по кислороду. Важно то, что «скрытокристаллический» $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает большой способностью поглощать влагу (сильно гигроскопичен), а также другие вещества.

Адсорбционно-химическая активность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ весьма низкая, что обусловлено заселенностью 3d-орбиталей и стерическими факторами $[\text{AlO}_6]^{-9}$ -октаэдров [21]. Здесь координационное число (КЧ) по кислороду самое высокое. Уменьшение КЧ алюминия по кислороду приводит к возрастанию его реакционной способности. Взаимодействие минералов портландцементного клинкера с водой также сопровождается изменением КЧ алюминия по кислороду. Поскольку алюминатные минералы являются слабыми солями алюминиевой кислоты, гидролиз их протекает по аниону. Наиболее важными алюминатами кальция являются $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6); $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}); $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8); $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_x , где $x=13\text{--}19$ H_2O) [15]. Например, гидратация C_3A протекает очень быстро. Степень гидратации при 25 °С уже через 1 сутки составляет 65 %, через 3 – 75 %, через 7 – 78 %, а к 28 суткам может прогидратировать 86–100 % [16]. При гидратации и гидролизе всех форм оксида алюминия образуется $\text{Al}(\text{OH})_3$. Устойчивость аква- и гидроксокомплексов алюминия в зависимости от pH-среды дана в таблице 2 [16].

Таблица 2. Устойчивость гидроксо- и аквакомплексов алюминия в зависимости от водородного показателя

№ п/п	Ступенчатый характер диссоциации иона Al^{3+}	Устойчивость при pH-среде
1	$\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	2–6
2	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+$	4–7
3	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	5–7
4	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ + \text{OH}^- \rightarrow \downarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{H}_2\text{O}$	6–10
5	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O}$	8–14

Как видно из таблицы 2, по мере возрастания pH-среды удаляются из координационной сферы молекулы воды и наблюдается усложнение структуры ионных комплексов. При pH = 6–10 образуется коллоидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Такой характер ступенчатой диссоциации иона Al^{3+} во многом объясняет прочностные характеристики цементного камня на клинкерных вяжущих (табл. 3) [16].

Таблица 3. Прочность на сжатие в системе «клинкерный минерал – вода» в зависимости от времени вылеживания

№ п/п	Состав твердой фазы	CaO/Al ₂ O ₃	Прочность на сжатие в МПа от времени, ч			
			24 ч	72 ч	168 ч	672 ч
1	C_3A	3	12	10	6	2
2	C_{12}A_7	1,7	35	12	36	31
3	CA	1	50	60	75	80
4	CA_2	0,5	10	32	65	135

Из таблицы 3 видно, что CA и CA_2 обладают максимальной прочностью, тогда как C_3A – минимальной, т. е. с уменьшением отношения CaO/Al₂O₃ прочность после твердения при комнатной температуре в течение 672 ч. (28 суток) значительно увеличивается.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в клинкерных минералах алюминатов кальция решающую роль играют различные формы Al₂O₃ и состояние анионных комплексов различного состава и строения.

Минерал Al₂O₃ представляет собой, как правило, смесь различных модификаций с различной долей аморфной (А) и кристаллической (К) фаз. Вклад в изменение А/К вносит как CaO,

так и Al_2O_3 , однако, роль Al_2O_3 в этом процессе является преобладающей. В ряде работ, как например в [22], определялись структура и строение аморфной фазы. Ранее в работе [14] для минерала C_4AF впервые были количественно оценены доля аморфной фазы и ее роль в процессах клинкерообразования на основе структурного моделирования клинкерного минерала.

Исходя из вышесказанного, актуальными, на наш взгляд, являются рентгеноструктурные исследования моноалюмината кальция СА, который входит в состав портландцемента [4]. Целью настоящей работы является определение фазового состава рентгеноструктурным методом и анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция. Здесь необходимо отметить, что сильно осложняющим фактором индирования рентгенограмм является то обстоятельство, что кристаллическая решетка соединений, входящих в портландцемент, обладает низкой сингонией и дифракционная картина насыщена перекрывающимися рефлексами от основных фаз [4, 13, 14].

1. Методика эксперимента

Рентгеноструктурные исследования порошка СА проводились на дифрактометре ДРОН 4–07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съёмки производились на медном излучении (K_{α}) по схеме Брега – Брентано с шагом $0,02^\circ$ и временем экспозиции в точке 1 сек, при угловом диапазоне $6-82^\circ$.

В работе использовался эталонный образец минерала СА заводского изготовления. Определение атомного состава, пространственной группы кристаллической решетки моноалюмината кальция СА производилось в два этапа. На первом из них осуществлялась качественная идентификация фазы, на втором – количественный фазовый анализ. Качественная идентификация структуры минерала СА производилась в программе Trial версии пакета Match. Эта процедура представляет собой количественное сравнение экспериментальных и эталонных дифрактограмм на основе критерия FOM (Figure of Merit) [14]. В качестве эталонных дифрактограмм использовались открытые в свободном доступе карточки из структурной базы данных COD [23].

В соответствии со стратегией метода Ритвельда производилось уточнение структурных, профильных параметров множителей интенсивностей эталонов с целью минимизации относительных разностей между экспериментальной дифрактограммой и расчетной дифрактограммой.

На основе известного элементного состава с целью идентификации фаз минерала СА в пакете Match рассматривались интенсивности эталонных соединений на основе Ca-(OH); Al-O; CaO; Al-Ca-O; Fe-O; чистый Ca; Ca-Fe; Mayenite. Из минералов с указанным элементным составом после сравнения интенсивностей выбирались эталоны с наибольшим критерием FOM. На рисунке 2 приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы моноалюмината кальция СА.

На следующем этапе предварительно составленный список эталонных дифрактограмм от проиндексированных соединений с наибольшими значениями FOM анализировался с целью определения количественного состава фаз. Анализ производился в программе Reflex. По формулам (1) были рассчитаны итоговые критерии согласия, в которых рассматриваются относительные разности между экспериментальной интенсивностью и интенсивностью эталонов.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [I_{расч}(2\theta_i) - I_{эксп}(2\theta_i)]^2}{\sum_i w_i [I_{эксп}(2\theta_i)]^2} \right\}^{1/2}, \quad R_p = \frac{\sum_i w_i |I_{расч}(2\theta_i) - I_{эксп}(2\theta_i)|}{\sum_i w_i |I_{эксп}(2\theta_i)|}, \quad (1)$$

Здесь w_i – статистический вес рефлексов, $I_{расч}(2\theta_i)$ – интенсивности от эталонных структур и $I_{эксп}(2\theta)$ – экспериментальная интенсивность моноалюмината кальция СА. Критерии согласия при таком индексировании оказались равными $R_{wp} = 17,43\%$ и $R_p = 12,39\%$ соответственно.

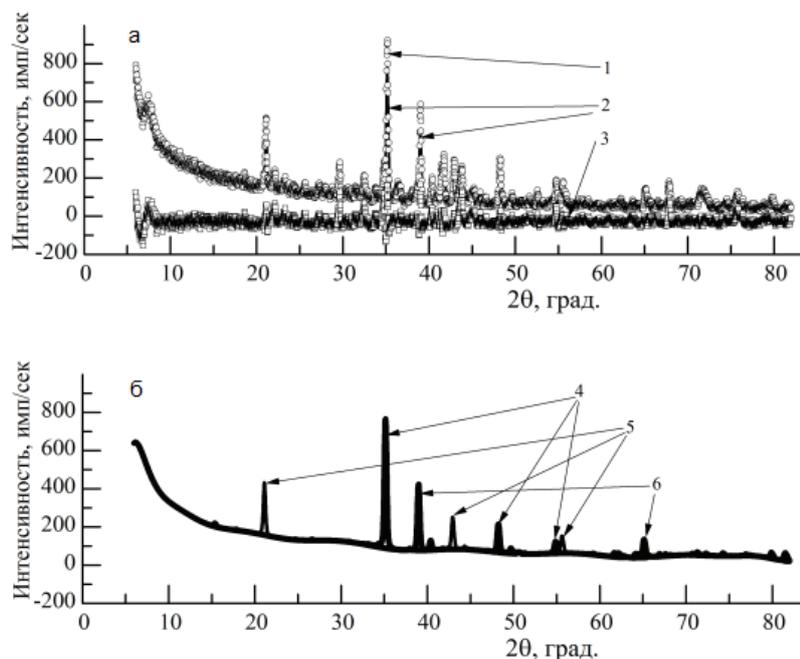


Рисунок 2. Дифрактограммы моноалюмината кальция СА: а – экспериментальная (1 – эксперимент; 2 – теоретически расчетная суммарная интенсивность от рефлексов всех фаз; 3 – разность между теоретически расчетной и экспериментальной интенсивностями); б – теоретически расчетная (4 – рефлексы фазы AlCaO (орторомбич.); 5 – рефлексы фазы AlCaO (кубическ.); 6 – рефлексы фазы Al_2O_3)

2. Результаты рентгеноструктурных исследований

На рисунке 2 приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы моноалюмината с учетом структурных параметров соединений из базы данных COD [23]. Дифрактограмма минерала имеет сложное распределение рефлексов от пяти (как минимум) проиндцированных соединений. Результаты количественного рентгенофазового анализа представлены в таблице 4.

Таблица 4. Структурно-фазовый состав и параметры элементарных ячеек соединений

№	Соединения	Относительная интенсивность, %	Весовая доля, %	a, b, c (нм), β°	Сингония	Пространств. группа
1	AlCaO	18,31	0,32	$a = 1,191956$ $\beta = 98,61$	Кубич.	$\bar{1}43d$
2	AlCaO	29,61	0,18	$a = 0,527326$ $b = 1,447906$ $c = 0,539202$	Ортор.	$Ima2$
3	Al_2O_3	16,7	95,70	$a = 1,180490$ $b = 0,2890186$ $c = 0,562100$ $\beta = 102,22$	Монокл.	$C2/m$
4	Fe_3O_4	10,92	3,79	$a = 0,526350$ $b = 0,315316$ $c = 0,306283$ $\beta = 124,36$	Монокл.	$C2/m$

Видно, что основной фазой в минерале СА является соединение Al_2O_3 . В таблице 4 представлены список соединений, относительная интегральная интенсивность их весовых долей и параметры элементарных ячеек. В моноалюминате кальция СА были идентифицированы следующие структурно-фазовые состояния: структурный мотив AlCaO и соединения Al_2O_3 , Fe_3O_4 , CaO . Структурный мотив AlCaO обнаружен в форме двух модификаций (кубической и орторомбической) с высокой долей их суммарных интенсивностей (18,3 и 29,6 % соответственно).
 Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В., Самченко С.В., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция

Весовая доля соединения Al_2O_3 наибольшая. В исследуемом минерале присутствует также небольшое содержание окислов Fe_3O_4 и CaO (табл. 4).

Необходимо отметить, что расчетная суммарная интенсивность рефлексов от обнаруженных фаз составляет примерно 81 % от экспериментальной. Это свидетельствует о том, что в моноалюминате кальция СА находится еще не идентифицированные нами фазы, которых нет в структурной базе данных COD [23].

Из анализа распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на дифрактограмме (рис. 2) следует, что в исследуемом минерале СА обнаруживаются вклады в интегральную интенсивность как от кристаллических, так и от аморфной структур, а также фоновое излучение. Рефлексы кристаллических фаз формируются в результате суперпозиции отраженного когерентного излучения. От аморфных фаз на дифрактограмме формируются рентгеновские гало в определенных угловых интервалах. Фоновое излучение дает вклад в результате некогерентного отраженного рентгеновского излучения и представляется линией 3 на рисунке 3. Для аморфных структур характерно сохранение ближнего порядка в расположении атомов.

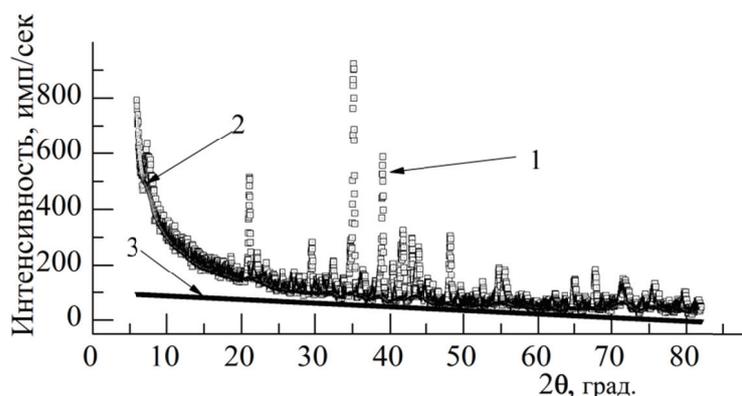


Рисунок 3. Рентгеновская дифрактограмма моноалюмината кальция СА:
1 – экспериментальная зависимость интенсивности от угла рассеяния;
2 – вклад от аморфной фазы; 3 – вклад от фона

Заключение

Проведенные рентгеноструктурные исследования позволили определить структурно-фазовое состояние моноалюмината кальция СА. Необходимо отметить, что обнаруженное соединение Al_2O_3 с моноклинной структурой не характерно для исследуемого минерала. Поэтому необходимо при помощи других структурных методов провести уточнение структурно-фазового состояния данного минерала. Например, существует большая вероятность образования шпинели $FeAl_2O_4$ в исследуемом материале.

Таким образом, уточнение фазового состояния клинкерных минералов, в первую очередь алюмината кальция, может позволить направленно проводить синтез цементного клинкера с повышенными техническими характеристиками путем регулирования соотношения аморфных и кристаллических фаз.

Литература

1. Scrivener K.L., Fullmann T., Gallucci E., Walenta G., Bermejo E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods // Cement and Concrete Research. 2004. No. 34. Pp. 1541–1547.
2. Saout G.Le., Kocaba V., Scrivener K.L. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement // Cement and Concrete Research. 2011. No. 41. Pp. 133–148.
3. Бойко А.А. Глиноземистые цементы на основе шлаков феррованадия. Автореф. дисс. ... канд. тех. наук. М., 2013. 16 с.
4. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
5. Шмицько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. СПб: Проспект науки, 2006. 206 с.

Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В., Самченко С.В., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция

6. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
7. Чемоданов Д.И., Саркисов Ю.С., Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика оксидных систем. Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1989. 230 с.
8. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. М.: Стройиздат, 1974. 328 с.
9. Колокольников В.С. Производство цемента. М.: Высшая школа, 1967. 303 с.
10. Дуда В. Цемент. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
11. Сычёв М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов. М.: ВНИИЭСМ, 1984. 50 с.
12. Саркисов Ю.С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем // Известия Вузов. Строительство. 1993. № 2. С. 106–109.
13. Torre A., Cabeza A., Calventa A. [et. Al]. Full phase analyses of Portland clincer by penetrating synchrotron powder diffraction // Analytical Chemistry. 2001. Vol. 73. No.2. Pp. 151–156.
14. Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А. и др. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C4AF // Вестник ТГАСУ. 2012. №4. С. 200–208.
15. Кузнецова Т.В. Химия, технология и свойства специальных цементов алюминатного и сульфоалюминатного твердения. Автореф. дисс. ... доктора наук. М., 1981. 40 с.
16. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС. 2007. 304 с.
17. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Высш. шк., 1984. 256 с.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3. 992 с., 1024 с., 872 с.
19. Перевалов Т.В., Гриценко В.А. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью // УФН. 2010. Т. 180. №6. С. 587–603.
20. Cai S.H., Rashkeev N., Pantelides S.T., Sohlberg K. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina // Physical Review B. 2003. Vol. 67. [224104] Pp. 1–10.
21. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксо-аквакомплексов // Материаловедение. 2005. №5. С. 16–19.
22. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Rino J.P. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Rino J.P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103. [083504]. Pp. 1–13.
23. Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. URL: <http://www.crystallography.net> (дата обращения: 01.04.14).

*Юрий Афанасьевич Абзаев, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)651351; эл. почта: abzaev2010@gmail.com*

*Юрий Сергеевич Саркисов, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)650907; эл. почта: yu-s-sarkisov@yandex.ru*

*Тамара Васильевна Кузнецова, Москва, Россия
Тел. раб.: +7(495)496-60-09; эл. почта: tkouz@mail.ru*

*Светлана Васильевна Самченко, Москва, Россия
Тел. раб.: +7(495)678-30-05; эл. почта: svet6783005@yandex.ru*

*Анатолий Анатольевич Клопотов, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)650723; эл. почта: klopotovaa@sibmail.com*

*Владимир Дмитриевич Клопотов, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)563729; эл. почта: vklopotov@mail2000.ru*

*Дмитрий Александрович Афанасьев, г. Томск, Россия
Тел. моб.: +7(923)4051685; эл. почта: a.dmitri.86@gmail.com*

© Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Кузнецова Т.В., Самченко С.В., Клопотов А.А., Клопотов В.Д., Афанасьев Д.А., 2014

Investigation of fresh and hardened properties of Calcium sulfoaluminate (CSA) cement blends

*B.Eng. P. Herrmann,
University of Dundee*

Abstract. Calcium sulfoaluminate (CSA) is a comparatively new cementitious material that is mainly established in China where it is produced in a large scale. CSA cement is not covered by European standards. However, it provides different beneficial properties such as rapid hardening and high early strength development. Furthermore, the usage of CSA cement can save energy during production process in comparison to established cementitious materials. Therefore it is also more environmental friendly.

Insufficient knowledge of this material behaviour restricts the possibilities and makes further research necessary. The research project applied a laboratory test program to elaborate the characterization of the materials. The obtained knowledge from these tests was then applied to further tests to determine application relevant key properties of CSA based pastes and mortars. The properties of pure CSA cement had been compared with the properties of CSA blends. The additions were PC, HAC, FA and GGBS with quantities of 10, 20 and 30%. The water to cement ratio was varying between 0.4, 0.5 and 0.6. General tests like fineness, XRD and XRF were used to define the present non-standardized material. Investigation of fresh pastes included measurement of setting time and calorimetry. Hardened mortar specimens of different ages were examined for compressive strength.

The results showed that CSA itself hardens very rapidly and gives an early strength development. Possible ways of utilization of CSA based mortars and concretes were also emphasized in the paper.

Keywords: CSA; calcium sulfoaluminate cement; investigation; properties

Introduction

Construction industry is one of the largest industrial sectors in the world. It makes approximately 9 % of the world Gross Domestic Product (GDP) and employs around 7 % of labours all over the world [1]. Construction industry has not only a huge investment volume, but according to some estimates it also emits about 5 % of the anthropogenic carbon dioxide in the world. [2]

The main material used in the construction industry worldwide is concrete. Concrete production exceeds 10 billion tons in 2014 [3]. Gartner [4] specifies in 2004 that in order to produce a cubic meter of concrete, 0.2 tons of CO₂ emissions are produced.

Portland Cement (PC) is one of the most energy-intensive construction materials as it is the most important cementitious binder nowadays [5]. The production process of PC emits approximately the same amount by mass of CO₂ into the atmosphere as the produced mass of PC [6]. PC is a well researched and established cementitious material. Certain chemical additions such as retarders, plasticizers or air entrainments can be added to modify the properties of fresh and hardened concrete. However, these admixtures can be expensive and often have a big impact on the environment. [7]

An alternative to PC can be calcium sulfoaluminate (CSA) cement. The phases of CSA are different to these present in PC. This leads to different properties of the hardened paste, mortar or concrete depending on its usage. This comparatively new material has not been used yet in high amounts in Europe. [8]

While in China, CSA cements are standardized and used in a large scale for approximately 30 years. Glasser [9] specified that the annual production of CSA cements in China is more than 1 million tons in 2014. In most countries as well as in the UK this standardization is missing. It is mainly due to the fact that this material is still poorly researched outside of China. Especially long-term properties of CSA applications are partially unknown.

The aim of this project is to obtain detailed information about the properties of calcium sulfoaluminate cement and to trace back these properties to their origins. Therefore a variety of tests had been carried out. The first set of tests aimed on characterizing the present materials. Tests carried out were namely PSD (particle size distribution), Fineness (via Blaine method, BET and Laser), XRF (X-ray fluorescence) and XRD (X-ray diffraction). The crucial point in this characterisation process was to compare the unknown CSA cement with familiar materials such as PC.

Investigation of fresh cement pastes included setting time tests. Compressive and tensile strength tests had been carried out on mortar specimens.

Herrmann P. Investigation of fresh and hardened properties of Calcium sulfoaluminate (CSA) cement blends

Blending the examined materials CSA, PC, GGBS, FA and HAC with each other aimed on taking advantage of the benefits of different materials. Furthermore different w/c ratios were applied throughout the whole testing procedure. The comparatively high w/c ratios that were used compared to the usage of PC is due to the fact that in a related study CSA was found to require more water for the best performance than common cements such as PC. [10]

1. Literature Review. Introduction into CSA cement

In the 1960's Alexander Klein patented a cementitious phase that is called ye'elimite. It means that in comparison to other cementitious materials it is a quite new development. In the cement chemistry ye'elimite is marked as C₄A₃S. In honour to its inventor, it is also called Klein's compound. It has the chemical composition Ca₄Al₆SO₄O₁₂. [8]

Calcium sulfoaluminate cement (CSA cement) contains as main phase ye'elimite (approx. 30–70 %). The actual intention of Klein in using ye'elimite was to use it as a shrinkage compensation additive to normal binders. Therefore it became patented. [8]

CSA cements can be produced in a cement plant in the same way as PC is produced. While the temperature that is required within the clinkering process is only around 1300°C, which is less than the temperature necessary for PC production. The raw materials used for CSA clinker production are bauxite, limestone and calcium sulfate (anhydrite, CaSO₄). The latter is the unhydrated form of gypsum. [8]

Only if gypsum is added to the clinker, hydration process becomes highly accelerated. As long as calcium sulfate is present in the solution, aluminium hydroxide and ettringite are forming instead of aluminium hydroxide and monosulfate. [8]

During the latest studies at the University of Dundee other CSA cements were also examined. Some of these CSA cements did not hydrate at all. The phase composition of CSA cement that did not hydrate, is given in Table 1.

Table 1: Phase composition of a CSA cement examined on University of Dundee

Mineral	Phases	Constituents [%]
Ye'elimite	C ₄ A ₃ S	61,79
Belite	C ₂ S	13,04
Anhydrite	CaSO ₄	-

Zhang et al. [11] also stated that the property of rapid hardening comes from the ye'elimite phase in combination with calcium sulfate. Furthermore, he says that with increasing the amount of calcium sulfate the formation of ettringite replaces the formation of monosulfate.

Due to the special properties of CSA cement, a broad range of possible applications can be listed. First of all, the characteristic shrinkage-resistance is important in order to know for what it actually became invented. Therefore it is often used in the pre-stressed concrete. The China Building Materials Academy (CBMA) used CSA cements to produce self-stress concrete pipes [12]. According to specifications of a Chinese CSA cement supplier, ettringite is able to expand to a volume that is two times greater than the volume of its educts. [13]

Juenger [8] states a variety of applications for the CSA cement such as its usage in concrete pipes, seepage prevention projects, precast concrete, pre-stressed concrete, waterproof layers, glass fibre-reinforced cement products, low temperature construction and shotcrete.

Péra et al. [12] specified the importance of lime in the production of the CSA cement. With no lime ettringite is formed by another reaction and the properties of ettringite are dramatically changing. Now it is no more expansive but achieves a very high early strength that is declared here as 40MPa already after a period of 6 hours.

According to current studies at the University of Dundee CTU (Concrete Technology Unit), the production of foam concrete is reliant on cements that are setting very rapidly. CSA cement is one of the used materials here. [14]

2. Laboratory results and discussion

Portland cement used in this test program was obtained from Hanson who is a member of the Heidelberg Cement Group which is a German cement manufacture. The used material is designated by the supplier as PC 52.5N and is a CEM I Portland cement according to the standard BS EN 197-1: 2000 with a strength of 52.5 MPa and a normal setting velocity [15]. HAC was also obtained from Hanson.

Herrmann P. Investigation of fresh and hardened properties of Calcium sulfoaluminate (CSA) cement blends

Hanson HAC was manufactured according to BS915: Part 2: 1972, the standard for High aluminate cements [16]. The used GGBS was also obtained from the supplier Hanson. According to the supplier it is the only type of GGBS produced in the UK [17]. The corresponding standards are BS EN 197-1:2011 and BS EN 15167-1:2006 [18, 19].

Fly ash used in this test program was obtained from Cemex and designated as Cemex 450-S where 'S' stands for special fineness according to BS EN 450-1 [20].

Several CSA cements from various Chinese manufacturers were used in different studies at the University of Dundee. Only one of them was chosen for comparison and characterization within this study. For the CSA cements no European standard can be applied.

2.1. Chemistry

The analysis of the oxide composition was carried out through X-ray fluorescence (XRF). Table 2 shows the oxide compositions of the five compared materials.

For CSA cement the presence of Al_2O_3 and SO_3 is crucial because the formation of ettringite is wanted. SO_3 and CaO can form anhydrite which is able to form with ye'elinite ettringite. Calcium oxide is obviously the main oxide in the examined CSA with an amount of over 45 % by mass. It is important as it is used in ye'elinite and anhydrite formation and therefore required in a higher scale. Al_2O_3 is presented with over 21 % and SO_3 with over 16 %. The oxide composition seems to be suitable for the hydration processes. However, the XRD results will show if the required phases were actually formed by the present oxides.

Table 2. Oxide composition of the examined materials

Oxides	Constituents [%]				
	CSA	PC	HAC	GGBS	FA
CaO	45,11	65,10	40,16	39,91	3,37
Al_2O_3	21,31	4,79	39,37	12,09	20,19
SO_3	16,20	2,64	0,13	1,17	2,03
SiO_2	6,93	19,30	4,40	34,60	43,15
Fe_2O_3	3,02	3,23	13,87	0,55	9,79
MgO	0,79	1,03	0,62	7,02	1,24
TiO_2	0,70	0,45	1,84	0,68	1,06
K_2O	0,30	0,66	0,08	0,58	2,84
Na_2O	0,12	0,39	0,36	0,35	1,99
P_2O_5	0,07	0,23	0,06	0,03	0,41
Cl	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00
MnO	0,05	0,05	0,07	0,53	0,08
Total	94,59	97,96	100,95	97,52	86,15

2.2. Mineralogy

By means of X-ray diffraction the mineralogical phases of the tested materials were determined. It is impossible to detect non-crystalline phases. GGBS and FA consist only of 20–30 % by mass of crystalline phases, the rest is non-crystalline. Therefore, GGBS and FA were not investigated quantitatively. The quantitative analysis of the other materials is shown in Table 3 and the qualitative analysis is shown in Table 4.

The amount of calcium oxide was quite high in the investigated CSA cement, so it formed with SiO_2 Larnite (belite), with SO_3 anhydrite and with Al_2O_3 aluminate. However, the important results are the values for ye'elinite and anhydrite which are the highest constituents. It means that the formation of ettringite during hydration process seems to be likely. Belite was also formed in a quite high magnitude. In case belite hydration presumably forms portlandite, the aluminate phase could react with water to form the aluminium hydroxide.

The main phase discovered in Portland cement was alite with 54 % and the second highest value was belite. Both are forming portlandite and CSH while hydrating. CSH is responsible for the strength development during the hydration process and other typical properties of PC.

Table 3. Quantitative XRD analysis of CSA, PC and HAC

Mineral	Phases	Constituents [%]		
		CSA	PC	HAC
Ye'elimite	C ₄ A ₃ S	34,6	-	-
Larnite	C ₂ S	14,6	16,6	8,9
Anhydrite	CaSO ₄	24,0	-	-
Brownmillerite	C ₄ AF	-	9,1	-
Calcium aluminate	CA	-	-	59,5
Aluminate	C ₃ A	4,5	10,8	-
Gehlenite	C ₂ AS	-	-	7,3
Alite	C ₃ S	-	54,1	-
Mayenite	C ₁₂ A ₇	-	-	6,3
Total		77,7	90,6	82,0

Table 4. Qualitative XRD analysis of CSA, HAC, GGBS and FA

CSA	HAC	GGBS	FA
Ye'elimite	Calcium	Feroxyhite	Quartz
Larnite	Gibbsite	Cooperite	Mullite
Anhydrite	Trona	Cassidyite	Magnetite
Lime	Thermonatrite	Imhofite	Maghemite
Gypsum	Calcium aluminium	Cesstibantite	Anhydrite
Calcite	Currundum	Churchidyte	Gypsum
Currundum		Kilchoanite	Currundum
		Currundum	

2.3. Fineness

Testing fineness was determined through three different tests BET, Blaine Test und Laser Test. It cannot be said that one of the three values is the right result because of the fundamentally different testing procedures. However, it is not of interest how big the surface area of a material is, but which material has a higher area than another one. Higher fineness is correlated to a higher surface area which leads to higher water demand in the hydration process.

Table 5 shows the results of the three tests that were carried out. Portland cement has the lowest value in all tests. The fact that the surface area of PC is smaller and there are no rapid hydrating phases which present in the PC tested will presumably lead to a slower setting time.

All tests confirmed that the CSA cement is a comparatively fine material. Thus the fact that the CSA cements are very rapid hardening could be due to its high surface area.

The corresponding standard for testing fineness is BS EN 196-6: 2010 [21].

Table 5. Fineness investigated through three different methods

Method	Fineness [m ² /kg]				
	CSA	PC	HAC	GGBS	FA
Blaine	705	394	713	430	499
BET	1790	971	1120	1171	2260
Laser	450	286	347	419	593

2.4. Setting Time

One of the most important properties is setting time. CSA cement is especially important because of its rapid hardening behaviour. Several special applications depend on rapid hardening.

Previous tests showed that the CSA has a high potential to provide rapid hardening. This presumption was supported by setting time tests. Compared with the familiar PC, CSA cement needed for the whole hardening process only a fraction of time that PC requires to start setting (Table 6).

Table 6 shows that irrespective of the amount of GGBS and FA added setting time is even accelerated in comparison to the plain CSA cement. Only the addition of PC leads to a decrease of setting velocity compared to plain CSA.

In each case, irrespective of which blend is focused on, a higher w/c ratio leads to a decelerated hardening process.

The corresponding standard for testing setting time is BS EN 196-3: 2005 [22].

Table 6. Setting times of pure cement pastes and blended CSA cement pastes

Sample	Initial setting time [hrs:min:sec]	Final setting time [hrs:min:sec]
CSA 100% 0.4	00:04:09	00:06:14
CSA 100% 0.5	00:05:03	00:06:06
CSA 100% 0.6	00:11:18	00:14:27
PC 100% 0.4	03:47:16	05:04:07
PC 100% 0.5	04:22:30	05:45:57
PC 100% 0.6	04:58:53	07:20:35
HAC 100% 0.4	06:52:13	07:44:09
HAC 100% 0.5	08:17:10	09:34:41
HAC 100% 0.6	08:38:36	11:03:48
CSA + 10% PC 0.4	00:05:19	00:06:22
CSA + 10% PC 0.5	00:06:04	00:07:06
CSA + 10% PC 0.6	00:08:20	00:08:20
CSA + 20% PC 0.4	00:05:54	00:06:56
CSA + 20% PC 0.5	00:07:05	00:08:07
CSA + 20% PC 0.6	00:08:08	00:10:14
CSA + 30% PC 0.4	00:07:57	00:07:57
CSA + 30% PC 0.5	00:08:39	00:09:42
CSA + 30% PC 0.6	00:09:35	00:11:40
CSA + 10% PFA 0.4	00:02:28	00:03:31
CSA + 10% PFA 0.5	00:03:26	00:05:31
CSA + 10% PFA 0.6	00:04:49	00:06:54
CSA + 20% PFA 0.4	00:03:22	00:04:24
CSA + 20% PFA 0.5	00:04:18	00:06:23
CSA + 20% PFA 0.6	00:05:39	00:07:44
CSA + 30% PFA 0.4	00:05:43	00:07:49
CSA + 30% PFA 0.5	00:04:57	00:04:57
CSA + 30% PFA 0.6	00:06:48	00:06:48
CSA + 10% GGBS 0.4	00:04:50	00:04:50
CSA + 10% GGBS 0.5	00:05:26	00:06:28
CSA + 10% GGBS 0.6	00:07:21	00:07:21
CSA + 20% GGBS 0.4	00:04:50	00:05:53
CSA + 20% GGBS 0.5	00:06:32	00:06:32
CSA + 20% GGBS 0.6	00:07:31	00:08:33
CSA + 30% GGBS 0.4	00:04:45	00:05:48
CSA + 30% GGBS 0.5	00:06:24	00:07:26
CSA + 30% GGBS 0.6	00:08:27	00:09:30

2.5. Compressive Strength

Strength test results were obtained from a related study at the University of Dundee in 2013 [10].

Within this study the compressive strength of pure CSA cement mortar cubes and blended CSA cement mortar cubes were examined. Mortar specimens were produced with w/c ratios of 0.4, 0.5 and 0.6. The specimens were stored for 1.5 hours, 6 hours, 1 day or 28 days. The results shown in Table 7

are given in the unit MegaPascals [MPa]. In the shown table the three highest and lowest results for a certain storing time are highlighted.

The best performance was observed with the Portland cement mixes. Especially in earlier ages PC cement blended mortars provided good results. It is correlated with the results obtained from calorimetry, which will not be presented in this report. Higher reactivity was observed there when the CSA was mixed with PC, which means that more hydration products were formed. The weakest test results were found in the blends with GGBS.

Focusing on the water content, it can be said that the optimal w/c ratio found in this test program was 0.5. The enlarged water demand is very interesting as it improves the workability of the CSA cement based on concrete or mortar. This is another argument supporting the CSA cement usage in shotcrete or pumped concrete. Furthermore, higher plasticity makes compaction easier.

The determination of the compressive strength was carried out according to the American standard ASTM C 109/C 109M – 02. This was to gain results that are comparable with the ASTM C 1600/C 1600M–08 standard for rapid hardening hydraulic cement.

Table 7. Compressive strength of pure CSA mortar cubes and blended CSA mortar cubes

Sample	Compressive strength [Mpa]			
	1.5 [h]	6 [h]	1 [d]	28 [d]
CSA 100% 0.4	9,0	17,9	17,9	31,4
CSA 100% 0.5	13,8	25,7	39,1	52,6
CSA 100% 0.6	10,2	20,3	30,7	45,6
CSA + 10% PC 0.4	7,9	13,6	25,4	35,2
CSA + 10% PC 0.5	14,8	29,1	40,7	51,1
CSA + 10% PC 0.6	13,8	25,1	31,2	42,4
CSA + 20% PC 0.4	18,1	29,5	37,4	37,1
CSA + 20% PC 0.5	19,3	31,3	40,2	48,5
CSA + 20% PC 0.6	14,3	26,5	33,2	45,9
CSA + 30% PC 0.4	19,5	28,7	38,2	50,2
CSA + 30% PC 0.5	17,1	30,4	36,6	48,9
CSA + 30% PC 0.6	13,1	25,0	31,3	43,9
CSA + 10% PFA 0.4	5,5	11,6	19,8	29,1
CSA + 10% PFA 0.5	12,8	25,3	36,6	55,1
CSA + 10% PFA 0.6	10,3	24,3	30,7	39,5
CSA + 20% PFA 0.4	9,5	16,7	31,3	41,0
CSA + 20% PFA 0.5	10,4	22,2	30,6	43,0
CSA + 20% PFA 0.6	8,7	20,6	25,1	34,2
CSA + 30% PFA 0.4	9,3	14,3	32,8	49,0
CSA + 30% PFA 0.5	9,9	20,5	25,9	36,5
CSA + 30% PFA 0.6	6,8	17,3	20,8	28,5
CSA + 10% GGBS 0.4	5,5	5,5	23,1	33,3
CSA + 10% GGBS 0.5	12,3	24,5	39,1	60,0
CSA + 10% GGBS 0.6	9,8	24,2	29,9	40,3
CSA + 20% GGBS 0.4	3,8	3,8	22,5	36,4
CSA + 20% GGBS 0.5	10,3	10,3	31,9	48,1
CSA + 20% GGBS 0.6	8,4	19,6	22,7	34,8
CSA + 30% GGBS 0.4	4,1	4,1	17,5	19,3
CSA + 30% GGBS 0.5	9,1	9,1	25,6	41,0
CSA + 30% GGBS 0.6	6,8	16,0	19,7	30,5

Conclusions

Within this study, properties of CSA cement and CSA cement blends in fresh and hardened condition were investigated. The obtained knowledge about particle sizes, specific surface areas, oxide compositions, mineralogical phases and morphology was used to link it to the construction industry relevant properties such as setting time and strength. Different w/c ratios and different contents of additions were used to produce the samples. Therefore, a broad range of results was achieved, where all the results are comparable to each other, as the testing procedure and parameters were kept. It enabled back tracking of the developed properties to its origins.

Outcomes of the study

Through the investigation by means of XRF it was observed that the examined CSA cement provided a similar oxide composition as PC but with high differences in the quantitative distribution. XRD tests of the CSA showed that the phase composition was strongly different from what was observed in other cements such as PC and HAC. The exceptional phase ye'elimite in combination with anhydrite achieved very rapid hardening properties.

Furthermore, the pure CSA provided very high early strength. Even greater improvements of the compressive strength could only be achieved by blending the CSA with PC. Calorimetry also showed that reactivity of this cement blend was enlarged. This validates that PC supplies certain components that are absent in CSA which leads to the restriction of hydration reactivity in case of applying pure CSA cement.

Besides, it was discovered that the CSA cement needs higher w/c ratios for the best possible strength performance in comparison with common cements. A w/c ratio of 0.5 was found to be appropriate.

When it comes to heat development, it was discovered that GGBS and FA can enhance the excessive heat development of the CSA cement during the hydration process. Thus the risk of thermal shrinkage induced concrete cracking could be reduced by using GGBS and especially FA as an addition to CSA cements.

Recommendations for further research

The potential of the tested CSA cement is shown in this paper and general behaviour of pure CSA cement and cement blends based on CSA was emphasized. In further research it is important to focus on special ways of application.

The behaviour of the CSA based concretes and mortars in the realistic environment should be investigated. Test programs could be focused on carbonation depth tests related to time, testing of possible correlation with different types of aggregates, water and air penetrability tests or tests to determine the impact of the CSA cement on reinforcement steel.

Long-term effects on structural important properties such as compressive strength or creeping need to be investigated. Long-term tests are obligatory to actuate the formation of standards. Different age accelerating methods can be applied on the specimen to carry out this kind of tests in the laboratory.

Applications in the extraordinary environments such as coastal areas, sewage plants or disposal facilities require knowledge about how far the CSA cement provides resistance against chlorine, sulfate and acid attack.

References

1. Horta I.M., Camanho A.S., Johnes J., Johnes G. Performance trends in the construction industry worldwide. An Overview of the turn of the century. *Journal of Productivity Analysis*. 2012. Vol. 39 No. 1. Pp. 89–99.
2. IEA. *Cement Technology Roadmap 2009. Carbon emissions reductions up to 2050* [Online resource]. System requirements: AdobeAcrobatReader. URL: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf> (accessed: March 6, 2013).
3. Meyer C. The greening of the concrete industry. *Cement and Concrete Composites*. 2009. Vol. 31. No. 8. Pp. 601–605.
4. Gartner E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. No. 9. Pp. 1489–1498.

5. Mehta K.P. Reducing the environmental impact of concrete. *Concrete International*. 2001. Vol. 23. Issue 10. Pp. 61–66.
6. *EcoSmart Foundation. Statistics* [Online resource]. URL: http://ecosmartconcrete.com/?page_id=208 (accessed: March 28, 2013).
7. Neville A.M. *Properties of Concrete*. Harlow: Prentice Hall, 2011. 846 p.
8. Juenger M.C.G. [et al]. Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*. 2011. Vol. 41. No. 12. Pp. 1232–1243.
9. Glasser F.P., Zhang L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. *Cement and Concrete Research*. 2001. Vol. 31. No. 12. Pp. 1881–1886.
10. Ouzounidou A. *CSA-based sprayed concrete system for the rapid repair of damaged RC structural elements*. PhD dissertation. Concrete Technology Unit, University of Dundee, Dundee, 2013.
11. Zhang L., Glasser F. Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h. *Advances in Cement Research*. 2002. Vol. 14. No. 4. Pp. 141–155.
12. Péra J., Ambroise J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34. No. 4. Pp. 671–676.
13. *CSA Cement (62.5, 72.5, 82.5, 92.5). Introduction* [Online resource]. URL: <http://www.csa-cement.com/products/csa-cement/csa-cement-625725825925.html> (accessed: March 8, 2013).
14. Ozlutas K. *Thermo-Acoustic Properties of Foamed Concrete*. PhD dissertation. Concrete Technology Unit, University of Dundee, Dundee, 2012.
15. *CEM I Portland Cement technical data sheet* [Online resource]. URL: <http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/B08E6BAC-78F7-4D02-B6E8-6495BED6DE79/0/HansonCem1PortlandCementDataSheet.pdf?&MSHiC=65001&L=10&W=52.5%20PC%20&Pre=%3CFONT%20STYLE%3D%22color%3A%20%23000000%3B%20background-color%3A%20%23FFFF00%22%3E&Post=%3C/FONT%3E> (accessed: March 22, 2013).
16. *Hanson Calcium Aluminate Cement technical data sheet* [Online resource]. URL: <http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/C6B0FD13-54C3-4925-8A89-89E3080D12A7/0/HansonCalciumAluminateCementDataSheet.pdf?&MSHiC=65001&L=10&W=ALUMINATE%20ALUMINATES%20ALUMINO%20ALUMINUM%20CEMEN%20CEMENTA%20CEMENTAS%20CEMENTATION%20CEMENTBASED%20CEMENTED%20CEMENTEN%20CEMENTES%20CEMENTI%20CEMENTIA%20CEMENTING%20CEMENTNA%20CEMENTO%20CEMENTON%20CEMENTOS%20CEMENTS%20CEMENTY%20HIGHER%20HIGHLY%20HIGHS%20HIGH> (accessed: March 22, 2013).
17. *Hanson Regen GGBS cement* [Online resource]. System requirements: AdobeAcrobatReader. URL: http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/17688932-FF38-4D38-83D3-BB6817B883EC/0/Hanson_Regen.pdf (accessed: March 22, 2013).
18. *BSI. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. Vol. 91.100.10 BS EN 197-1: 2011.
19. *BSI. Ground granulated blast furnace slag for use in concrete, mortar and grout – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria*. Vol. 91.100.15 BS EN 15167-1:2006.
20. *BSI. Fly ash for concrete – Part 1: Definition, specifications and conformity criteria*. Vol. 91.100.30 BS EN 450-1: 2012.
21. *BSI. Methods of testing cement – Part 6: Determination of fineness*. Vol. 91.100.10 BS EN 196-6:2010.
22. *BSI. Methods of testing cement – Part 3: Determination of setting times and soundness*. Vol. 91.100.10 BS EN 196-3: 2005.

Patrick Herrmann, Dundee, United Kingdom
+491778263400; e-mail: pat.herrmann@gmx.net

© Herrmann P., 2014

Optional reference method to determine frost resistance of concrete

*Undergraduate O.N. Pertseva;
Dr.tech.sci., Professor S.G. Nilolskiy,
Saint-Petersburg State Polytechnical University*

Abstract. The main purpose of this research is to create the new reference method to determine the freeze-thaw resistance of concrete that is characterized by small labor inputs, high efficiency and a wide scope application. The offered method is based on the measurement of long strength by a nondestructive method.

During this research, the theoretical analysis of concrete specimen dependence on freeze-thaw resistance and energy, which is emitted by a specimen during destruction, has been carried out. Freeze-thaw resistance of a specimen is calculated as the mathematical relation of these energies, and the freeze-thaw resistance of concrete is calculated as an arithmetic mean across specimens.

Correctness of the offered method is proved by experiments. The offered method doesn't demand long tests. It is highly efficient and has a wide scope, but special further laboratory test duration is needed.

Key words: frost resistance; concrete; long-term strength; dilatometric method; non-destructive loading; acoustic issue; relative tension set; durability of concrete

Introduction

Although there is a variety of modern construction materials and technological research in this area, concrete remains the most convenient material. It is a multipurpose and widespread material which is used in construction of buildings and structures. The most important properties of concrete, which show themselves at the design stage of objects, are durability of concrete in terms of compression/tension, water resistance and freeze-thaw resistance. In climatic conditions of northern latitudes, where the North West region of Russia is located, the latter property is considered the most important one.

Freeze-thaw resistance of concrete is an ability of a water-saturated concrete specimen to withstand repeated standard thermal cycles without noticeable damage. Different types of water pressure cause freeze-thaw deterioration of concrete, such as hydraulic and osmotic pressure [1], capillary pressure [2] and other types of water impact according to the existing freeze-thaw resistance theory [3]. Decreasing strength of a construction material is caused by water freezing in it (for example, rock [4]). Water gets into the structure of porous bodies, separates particles and breaks bonds between them [5]. Porosity of a material is a crucial factor for frost resistance and, subsequently, durability [6, 7]. So, the strength of concrete could be represented as a porosity function [8]. In order to determine the composition of concrete mix, it is necessary to take into account freeze-thaw resistance.

1. Scope and Objectives of Project

International experience offers some test methods to determine durability of concrete by freeze-thaw damage, such as Slab test [9], CDF [10], CIF-Test [11] and Cube-Test [12]. These test methods include the following steps: curing and preparing specimens, pre-saturation of specimens and their thermal cycling. The test liquid simulates a deicing agent and contains 3 % of NaCl weight and 97 % of (demineralized) water weight in case of the freeze-thaw test and deicing salt resistance and demineralized water to test the freeze-thaw resistance of concrete respectively. Scaling of specimens is measured after a well defined number of freeze-thaw cycles and resistance of the tested concrete against freeze-thaw damage is evaluated. Test methods, however, vary in terms of their procedures and conditions. Moreover, the CIF test determines internal damage by measuring the relative dynamic modulus of elasticity (by taking into account ultrasonic transit time) [13]. In addition, there are some models of labor concrete damage due to cyclic freezing and thawing, for example, interaction of load and freeze-thaw cycles with chloride exposure regime on surface scaling of concrete and internal cracking process [14].

There are two different standard types of methods to determine freeze-thaw resistance of concrete: basic one [15] and reference one [16] in the Russian Federation.

If freeze-thaw resistance of concrete is evaluated by the basic method, a considerable random dispersion of values of concrete strength (variation coefficient $\rho = 15 \dots 20\%$) [17] under invariable conditions of production and tests of specimens gives rise to a wide range of average values of strength, which requires a large volume test (quantity of test pieces 25 ... 50) as a proof that relative decreasing in strength of $\Delta R/R = 0,05 \dots 0,15$ occurs as a result of freezing and defrosting.

Therefore, basic methods have two main weaknesses: high labour input and low operability. Determination of freeze-thaw resistance by basic methods takes long-term intervals (from 1 to 6 months), so reference methods are necessary.

One of the existing reference methods is the Dilatometric rapid method to determine freeze-thaw resistance of concrete [16]. This method is a prototype of the method which has been suggested by us. In this method freeze-thaw resistance of concrete is determined by the maximum relative difference of volume deformations of the tested concrete and standard specimens in accordance with the tables provided in a standard specification [15], which take into account the type of concrete, its form and size of specimens.

However, results from the tables provided in the federal standard specification are acceptable only for Portland cement concrete and slag Portland cement concrete without surface-active additives (PEAHENS). Today such types of concrete are used extremely seldom. Now a lot of new types of concrete are investigated, tested and used, for example, nano-modified concrete [18, 19, 20], high-strength concrete [21, 22], concrete on the basis of fine-grained dry powder mixes [23], concrete with recycled concrete aggregates [24], etc. In order to obtain new tables, long labour-consuming experiences, which imply using basic methods, are needed [25, 26]

This project is aimed at elaborating techniques to determine freeze-thaw resistance of concrete rapidly, decrease labour input and increase operability.

2. Suggested Method to Determine Freeze-Thaw Resistance of Concrete

A solution has been suggested which belongs to test methods of porous water-saturated bodies and is intended to define the type of concrete in terms of freeze-thaw resistance. The main goal has been reached in the prototype by producing a series of specimens from concrete mix and specimens sated with water, measure specimens, and freezing them down to the standard temperature. The suggested method includes the following important steps:

- measurement of relative tension set of a specimen Θ_{ten} after one cycle of freezing and defrosting by dilatometer (a DOD-100-K dilatometer was used);
- measurement of the biggest nondestructive loading L_0 of a specimen under stretching by acoustic methods for nondestructive testing of concrete [12] (an AF-15 AE-complex by Kishenevskiy was used) to determine the specimen's long-term strength R_{lt} under stretching;
- measurement of the short-term strength R .

At present, the concept of the biggest non-destructive loading L_0 is usefully employed for express-monitoring of different kinds of long-term resistance, such as durability (mechanical and exogetical, remaining life of the product, longevity [27, 28], freeze-thaw resistance [29], cracking resistance, erosion behaviour [30], corrosion [31] and time-dependent deformation [32].

The damage of concrete that occurs during freezing is explained by subcritical cracks growth. In brittle solids, cracks start growing due to a shearing action [33] and they develop at a speed of no more than 10^{-4} m/s [30, 34]. Therefore, in the conditions of freezing water, the filled crack in concrete captures the nearby closed pores. It stabilizes pressure in the water of the filled crack by about the value causing tensile stress in the material which equals to the long-term strength of a specimen under stretching [30]. If the temperature of the body changes from 78 K to 1493 K and the loading is the same as described above, the L_0 value shifts inside its deviation determination, i.e. 1÷3 %. This fact allows using the L_0 value obtained at a low temperature when the energy per unit of the specimen's volume that is disseminated in the course of freezing-defrosting is defined.

If L_0 is determined, it is possible to calculate the long-term strength R_{lt} of the specimen in the conditions of stretching:

$$R_{lt} = \frac{2L_0}{\pi S}, \quad (1)$$

where S is the area of a specimen's section perpendicular to compression planes;
 L_0 is the biggest non-destructive loading of a specimen under stretching.

Pertseva O.N., Nikolskiy S.G. Optional reference method to determine frost resistance of concrete

Definition of a relative tension set and long-time strength of a specimen allows evaluating the energy disseminated in the processes of destruction during W_{tc} freezing-defrosting by formula:

$$W_{tc} = \theta_{ten} R_{lt}, \quad (2)$$

where θ_{ten} is a relative tension set of a specimen;
 R_{lt} is a long-term strength of a specimen under stretching.

Loading of a specimen in the conditions of monoaxial compression under extreme loadings, registration of these values of axial loadings and axial strain correspond to the loads that allow calculating energy per unit of the specimen's volume disseminated in the course of its compression under extreme loadings by numerical integration of dependence of axial loading on axial strain. The value of the energy disseminated in the unit of volume of a specimen under compression under extreme loads is in proportion to the square value of the short-term strength [35]:

$$W_{com} = \alpha R^2, \quad (3)$$

where R is a short-term strength;
 α is a proportionality coefficient.

The logarithmation and differentiation of expression (3) allow calculating the specimen's freeze-thaw resistance F_{sam} by formula:

$$F_{sam} = 2[\Delta R / R] \cdot \frac{W_{com}}{W_{tc}}, \quad (4)$$

where $[\Delta R / R]$ is a standard relative decreasing in terms of strength ($[\Delta R / R] = 0,05 \dots 0,15$ [4]);
 freeze-thaw resistance of concrete is found as average values of freeze-thaw resistance for specimens.

3. Implementation of the Method Suggested

This method is implemented as follows. First, specimens are made in the form of cylinders or cubes with edges of 10 cm from concrete mix of the demanded structure. After that curing specimens are sated with water, and measured. Further, the biggest non-destructive loading of L_0 is defined for each specimen by non-destructive testing, for example, an acoustic emission method [36]. Without outreaching L_0 , cracking of a specimen does not develop yet in the conditions of stretching. R_{lt} is calculated by formula (1). After the specimen is frozen and defrosted up to the standard temperatures and definition θ_{ten} it is possible to calculate W_{tc} by formula (2).

Further, a specimen is squeezed in the conditions of monoaxial compression under extreme loadings, and current values of the axial loading and relative tension corresponding to a specimen are registered. Freeze-thaw resistance for a F_{sam} concrete specimen is calculated according to the received results by formula (4). Freeze-thaw resistance of concrete is found as an average value of freeze-thaw resistance for specimens. The confidential interval of freeze-thaw resistance of concrete is calculated according to dispersion of values of freeze-thaw resistance for a series of specimens.

In particular, this technique was implemented on 10 specimen cubes with the edge of 10 cm, aged 88 days and made of concrete mix of the following structure: Brand 400-1 Portland cement weight part, sand – 2 weight parts, granite rubble 5 ... 20 mm – 4.5 weight parts, waters – 0.6 weight parts. It is experimentally defined in two different ways for this concrete aged 88 days that after 105 freezing-defrosting cycles corresponding to this concrete type in terms of freeze-thaw resistance, the average relative decrease in strength makes 0.142 on a way [30] and 0.16 on the basic way [15], that both values lie within an error of the used ways. On average, relative decrease in strength amounts to 15 %.

Specimens were sated with water according to the item's federal standard specification, measured and registered volume. For each cube sated with water, splitting according to the item value of the biggest nondestructive load (without which excess of a crack in a specimen which has not developed yet is irreversible) has been defined. After each test the plane of compression of a specimen was changed for the perpendicular plane to previous compression. Definition of the greatest nondestructive loading is carried out by means of an acoustic emission way [37] with the use of an AF-15 AE-complex by Kishenevskiy. Acoustic sensors with the frequency of 20–200 kHz were installed on the edge of a specimen, parallel to the plane of compression. In order to create an axial loading, a hydraulic press was used. The value of the long-term strength of a specimen in stretching was defined by the received value of the greatest nondestructive loading corresponding to it. Then the average value of the long-term strength was defined, too. The results of calculation are given in the table.

Pertseva O.N., Nikolskiy S.G. Optional reference method to determine frost resistance of concrete

Water-saturated specimens were placed in the measuring camera of a DOD-100-K differential volume dilatometer and tested according to the standard [17]. According to the dependency diagrams of differences, relative volume tension set of a concrete and aluminum specimen was calculated. Energy per unit of specimen's volume disseminated in freezing-defrosting is defined by formula (2) for each specimen.

Further average value of long-term strength of the specimen being stretched was defined as arithmetic average R_{it} of long-term strength values in the conditions of stretching.

Axial compression of specimens at the speed of 400 kg/sec was carried out on a hydraulic press equipped with the graph plotter of dependence of axial loading on axial strain. By the dependence received on the graph plotter the area under it was determined, i.e. the energy disseminated per volume of a specimen in the course of its compression under extreme loads was received.

Then for each brand of a concrete specimen freeze-thaw resistance values were calculated, (table) as the number of freezing defrosting necessary to decrease its strength by 15 % is defined by formula (4).

Further, the average F_{15} for values of F_{15i} , and average square deviation of results of experience were calculated:

$$S = \frac{\sqrt{\sum (F_{15i} - \bar{F})^2}}{3}, \quad (5)$$

where S is an average square deviation of the experience results;

F_{15i} is specimen concrete value in terms of freeze-thaw resistance at decreasing short-term strength of the specimen under compression by 15% was received in the suggested way; where i is changed from 1 to 10;

\bar{F}_{15} is freeze-thaw resistance of concrete equal to the arithmetic mean value of freeze-thaw resistance for a series of concrete specimens at decreasing their short-term strength under compression by 15 %.

The average square deviation of F_{15i} values is equal to 16. Considering this, the divergence of the freeze-thaw resistance average value of concrete is considered to be 99.7 and the earlier experimentally found number of cycles is 105 (F15 brand) which is necessary to decrease R by 15 %. It is possible to consider these data casual, and the suggested way is correct.

Table. Definition of the type of concrete in terms of the freeze-thaw resistance according to the suggested method

№	\bar{R}_t, MPa	$\theta_{ten} \cdot 10^4$	$W_{tc} \cdot 10^4, \text{MPa}$	$W_{com} \cdot 10^4, \text{MPa}$	$[W] \cdot 10^2, \text{MPa}$	F_{15i}
1	1,5	2,7	4,05	0,9990	2,997	74
2	1,7	3,1	5,27	1,7215	5,165	98
3	1,8	1,8	3,24	1,2312	3,694	114
4	1,9	2,6	4,90	1,6796	5,039	102
5	2,0	2,5	5,00	1,4333	4,300	86
6	2,1	1,9	4,00	1,4364	4,309	108
7	2,2	2,6	5,72	2,2308	6,692	117
8	2,3	2,1	4,83	1,3846	4,154	86
9	2,9	1,8	5,22	1,6008	4,802	92
10	3,1	1,5	4,65	1,8600	0,558	120
Average	2,15	2,1	4,69	1,5577		99,7

Conclusions

The suggested technique extends a list of technical means for the rapid method to determine freeze-thaw resistance of concrete. Duration of determining the freeze-thaw resistance of concrete is caused by a long time of the specimen's water saturation (4 days according to standard specification [17]). At present, there is a pending patent application for the suggested method. Detailed research and pilot experimental studies are necessary to get more data and create a new method to determine the freeze-thaw resistance of concrete in the future.

Pertseva O.N., Nikolskiy S.G. Optional reference method to determine frost resistance of concrete

References

1. Rønning T.F. *Freeze-Thaw Resistance of Concrete Effect of Curing Conditions, Moisture Exchange and Material*. Thesis of a doctoral dissertation. Norway, 2001. 416 p.
2. Davie C.T., Pearce C.J., Bićanić N. Effects of Fluid Transport on the Structural Integrity of Concrete Nuclear Pressure Vessel. *Proceeding of the 13 ACME conference: University of Sheffield*, 21–22 march. UK, 2005. Pp. 46–49.
3. Gorchakov G.I., Kapkin M.M., Skramtaev B.G. *Povyshenie morozostoykosti betona v konstruktsiyakh promyshlennykh i gidrotekhnicheskikh sooruzheniy* [Increasing of frost resistance of concrete in industrial and hydraulic engineering constructions]. Moscow: Stroyizdat, 1965. 195 p. (rus)
4. Kurilko A.S., Novopashin M.D. Ob osobennostyakh vliyaniya nizkoy temperatury na prochnost vmeshchayushchikh porod kimberlita trubki "Udachnaya" [Features of Low Temperature Effect upon Strength of Enclosing Rock and Kimberlite in the "Udachnaya" Pipe]. *Journal of Mining Science*. 2005. No. 2. Pp. 32–36. (rus)
5. Cherepanov V.I., Nekrasova E.V., Chernyh N.A., Panchenko Yu.F. Vodostoykost silikatnogo kirpicha [Water resistance of silicate brick]. *Construction Materials*. 2013. No. 9. Pp. 10–12. (rus)
6. Shashank B. Strain variations in concrete subjected to cyclic freezing and thawing. *Thesis Submitted to University of Tokyo Department of Civil Engineering*, Tokyo, 2004. 156 p.
7. Shanshan J., Jinxi Z., Baoshan H. Fractal analysis of effect of air void on freeze–thaw resistance of concrete. *Construction and Building Materials*. 2013. No.47. Pp. 126–130.
8. Nesvetaev G.V., Kardumjan G.S. Prochnost tsementnogo kamnya s superplastifikatorami i organomineralnymi modifikatorami s uchetom ego sobstvennykh deformatsiy pri tverdenii [Strength of cement paste with superplasticizer and organic modifiers with its own strain hardening]. *Beton i zhelezobeton*. 2013. No.5. Pp. 6–8. (rus)
9. Swedish Standard. Concrete testing – Hardened Concrete-Frost Resistance, SS 137244, Sweden, 2005.
10. RILEM Technical Committee. TDC, CDF Test, Test Method for the Freeze-Thaw-Resistance of concrete with sodium chloride solution, RILEM TC 117-FDC Recommendation, Germany, 2001. 27p.
11. RILEM Technical Committee. TDC, CIF Test, Test Method of frost resistance of concrete, RILEM TC 176 Recommendation, Germany, 2004. 17p.
12. Bunke, N. Prüfung von Beton – Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048, Schriftenreihe. *Deutschen Ausschusses für Stahlbeton*. 1991. No.422. Pp. 12–15.
13. Gehlen C. *Compilation of Test Methods to Determine Durability of concrete*. Critical review RILEM Technical Committee TDC, 2011. 11 p.
14. Kosior-kazberuk M. Variation in fracture energy of concrete subjected to cycling freezing and thawing. *Archives of civil and mechanical engineering*. 2013. Vol. 13(2). Pp. 254–259.
15. GOST 10060.1-95. *Concretes. Basic method for the determination of frost-resistance* [Betony. Bazovyvye metody opredeleniya morozostoykosti]. 1995. (rus)
16. GOST 10060.3-95. *Concretes. Dilatometric rapid method for the determination of frost-resistance* [Betony. Dilatometricheskii metod opredeleniya morozostoykosti]. 1995. (rus)
17. GOST 10060.0-95. *Concretes. Methods for the determination of frost-resistance. General requirements* [Betony. Metody dlya opredeleniya morozostoykosti betona. Osnovnyye polozeniya]. 1995. (rus)
18. Toturbiev A.B., Cherkashin V.I., Macapulin V.U., Toturbiev B.D. Zharostoykiy beton na mestnom prirodnom nanodispersnom kremnezemistom syrye [Heat-resistant concrete based on local natural siliceous nanodispersed raw]. *Beton i Zhelezobeton*. 2013. No. 6. Pp. 2–5. (rus)
19. Kiski S.S., Ageev I.V., Ponomarev A.N., Kozeev A.A., Judovich M.E. Issledovaniye vozmozhnosti modifikatsii karbosilatnykh plastifikatorov v sostave modifitsirovannykh melkozernistykh betonnykh smesey [Study the possibility of modifying the carbonate plasticizers as part of modified fine concrete mixtures]. *Magazine of Civil Engineering*. 2012. No. 8(34). Pp. 42–46. (rus)
20. Ponomarev A.N. Nanobeton: kontseptsiya i problemy. Sinergizm nanostrukturirovaniya tsementnykh vyazhushchikh i armiruyushchey fibry [Nanocrete – concept and prospects. Synergism of nanostructuring cement binders and reinforcing fibre]. *Construction Materials*. 2006. No. 7. Pp. 69–71. (rus)
21. Klyuyev S.V. Vysokoprochnyy fibrobeton dlya promyshlennogo i grazhdanskogo stroitelstva [High-strength fiber concrete for industrial and civil construction]. *Magazine of Civil Engineering*. 2012. No. 8(34). Pp. 61–66. (rus)

22. Barabanshchikov Yu.G., Semenov K.V. O povyshenii plastichnosti betonnykh smesey v gidrotekhnicheskom stroitelstve [Increasing the plasticity of concrete mixes in hydrotechnical construction]. *Power Technology and Engineering*. 2007. No. 5. Pp. 24–28. (rus)
23. Kalashnikov V.I., Tarakanov O.V., Kusnetsov Y.S., Volodin V.M., Belyakova E.A. Betony novogo pokoleniya na osnove sukhikh tonkozemisto-poroshkovykh smesey [Next generation concrete on the basis of fine-grained dry powder mixes]. *Magazine of Civil Engineering*. 2012. No. 8(34). Pp. 47–53. (rus)
24. Gokce A., Nagataki C., Saeki T., Hisada M. Identification of frost-susceptible recycled concrete aggregates for durability of concrete. *Construction and building material*. 2011. No. 25(5). Pp. 2426–2431.
25. Alekseyev A.V., Dikun A.D., Fishman V.Ya., Dikun V.N. Opyt ekspressnogo opredeleniya morozostoykosti betona transportnykh sooruzheniy [Experience of rapid determination of frost resistance of concrete transport facilities]. *Construction Materials*. 2005. No. 8. Pp. 55–58. (rus)
26. Dikun A.D. Fishman V.Ya., Dikun V.N., Nagornyyak I.N. Razvitiye otechestvennogo dilatometricheskogo metoda prognozirovaniya svoystv betona [Development of domestic dilatometric method for predicting the properties of concrete]. *Construction Materials*. 2004. No. 4. Pp. 52–56. (rus)
27. Nikolskaya T.S. Ispolzovaniye akusticheskoy emissii dlya prognozirovaniya dolgovechnosti izdeliya [Use of acoustic emission to predict product life]. *Materialy IV mezhdunarodnoy konferentsii «Nauchno-tekhnicheskiye problemy prognozirovaniya nadezhnosti i dolgovechnosti konstruktivnykh i metody ikh resheniya»* [Proceeding of the IV international conference "Scientific and technical problems of predicting the reliability and durability of the structures and methods of solving them"]. 14–17 October 2009. Saint-Petersburg: SPbGPU, 2003. Pp. 135–139 (rus)
28. Nikolskaya T.S. Osobennosti akusticheskoy emissii pri chastichnoy razgruzke keramicheskogo izdeliya [Particularities of Acoustic Emission in Ceramic Product under Partial Unloading]. *Problems of Strength*. 2002. No.4(458), Pp. 140–147. (rus)
29. Nikolskaya T.S., Nikolskiy S.G., Akimov S.V. Sposob opredeleniya morozostoykosti kamnya [A method for determining frost resistance of stone]. Patent RU 2380681, No. 2008129206/28; patent July 1, 2008; published January 21, 2010. (rus)
30. Nikolskiy S.G. Ekspress-kontrol erozii betona [Express concrete erosion control]. *Magazine of Civil Engineering*. 2008. No.2. Pp. 39–44. (rus)
31. Barabanshchikov Yu.G., Nikolskaya T.S., Nikolskiy S.G., Alyakrinskiy D.M. Sposob otsenki stoykosti izdeliy pri nagruzhении [Method of estimating resistance of products during loading]. Patent RU 2449266, No. 2010146526/28; patent November 15, 2010; published: April 27, 2012. (rus)
32. Belyayeva S.V., Nikolskaya T.S., Nikolskiy S.G., Kazymov I.M. Sposob otsenki korrozionnoy stoykosti betonnykh izdeliy [Method of estimating corrosion resistance of concrete products]. Patent RU 2442134, No. 2010144958/28; patent. November 2, 2010; published February 10, 2012. (rus)
33. Nikolskiy S.G. Fracture Surface Analysis of Ceramic Bare under Short- and Long-term Bending [Analiz izlomov keramicheskikh sterzhney pri kratkovremennom i dlitelnom izgibe]. *Problems of Strength*. 2002. No.5. Pp. 133–140. (rus)
34. Nikolskiy S.G. Acoustic emission control of strength [Akustiko-emissionnyy kontrol prochnosti keramicheskikh paneley dlya sten]. *Problems of Strength*. 1990. No. 2. Pp. 102–106. (rus)
35. Ahverdev I.N. *Osnovy fiziki betona* [Fundamentals of physics of concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1981. 425 p. (rus)
36. Nikolskaya T.S., Nikolskiy S.G., Terentiev V.P. Ekspress-metody otsenki dlitelnoy stoykosti betona [Rapid methods for assessing long-term durability of concrete]. *Sb. dokladov III mezhdunarodnoy konferentsii «Populyarnoye betonovedeniye – 2009»* [Collection of the III International Conference "Popular concrete - 2009"]. 27 February-23 March 2009. Saint-Petersburg, 2009. Pp.35–44. (rus)
37. Nikolskaya T.S., Nikolskiy S.G. Akusticheskaya emissiya pri erozii melkozemistogo betona [Acoustic emission in the erosion of fine-grained concrete]. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal*. 2008. No. 63. Pp. 243–248. (rus)

Olga N. Pertseva, St.-Petersburg, Russia
+79531711053; e-mail: olya_perceva@mail.ru
Sergey G. Nikolskiy, St.-Petersburg, Russia
+79214235776; e-mail: big_panda16@mail.ru

© Pertseva O.N., Nikolskiy S.G., 2014

Химический метод оценки степени биодegradации древесины конструктивных элементов

Инженер Т.А. Серова,

ОАО «СПб НИиПИ по реставрации памятников истории и культуры
«НИИ СПЕЦПРОЕКТАРЕСТАВРАЦИЯ»;

к.б.н., ведущий научный сотрудник Ю.А. Титова;

к.б.н., ведущий научный сотрудник Ю.Д. Шенин,

Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений

Аннотация. Древесина – экологичный и легкий материал, издавна используемый в строительстве. К сожалению, в составе конструктивных элементов зданий он восприимчив к поражению различными биологическими агентами при несоблюдении должного температурно-влажностного режима. Среди биодеструкторов ведущее положение занимают дереворазрушающие домовые грибы и плесневые микромицеты. Эти организмы используют древесину в качестве трофической базы, изменяя ее химический состав и, соответственно, механические свойства.

В работе исследуются изменения содержания основных биополимеров древесины (целлюлозы и лигнина), а также зольности и влажности материала под действием как плесневых, так и домовых грибов в образцах конструктивных элементов с разной степенью интенсивности биодеструкции. С этой целью использовали химические методы выделения целлюлозы и лигнина из интактной и пораженной грибами древесины, метод вычисления влажности материала и его зольности. Было выяснено, что при развитии глубоких поражений содержание целлюлозы снижается на 20 %, лигнина – на 40 %. Показатели влажности и зольности древесины также могут служить маркерами развития биодеструкции определенной степени.

Ключевые слова: древесина; химический состав древесины; целлюлоза; лигнин; дереворазрушающие грибы

Введение

Ель (*Picea abies* (L.) Karst) и особенно сосна (*Pinus silvestris* L.) – наиболее часто используемые в строительстве породы древесины как в России, так и за рубежом [1, 2]. К сожалению, при несоблюдении верного температурно-влажностного режима деревянные конструкции поражаются биодеструкторами, чаще дереворазрушающими грибами [3, 4]. Разрушения, вызываемые грибами бурой гнили (домовыми грибами), являются наиболее частой причиной обрушения как относительно новых, так и исторических конструкций [1]. Кроме мощных разрушителей-базидиомицетов (*Coniophora cerebella* (Pers.) Pers, *Serpula lacrymans* (Wulfen) P. Karst., *Antrodia xantha* (Fr.) Ryvarden, *Fibroporia vaillantii* (DC.) Parmasto и другие), деревянные элементы часто поражаются плесневыми грибами, микромицетами, среди которых *Penicillium spp.* Link, *Fusarium spp.* Link, *Acremonium spp.* Link, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud и другие [5]. Эти организмы также способны изменять прочностные свойства древесины. Проблема обследования деревянных элементов на предмет биопоражения является одной из ключевых в реставрации последних лет [6]. Нормативная база по этому вопросу находится в процессе разработки, поэтому новые сведения по возможности количественной оценки степени биодеструкции являются весьма своевременными.

Представление о том, как именно изменяются свойства древесины под действием различных грибов, важно для понимания процесса биодеструкции и прогнозирования изменения состояния элемента и конструкции в целом. В основном авторы приводят данные по потере веса, эластичности, азотному компоненту и спектрам поглощения волн определенных длин [7–10 и др.]. Изменение содержания лигнина и целлюлозы в древесине под действием грибов белой гнили часто оценивают для обоснования применения этих организмов перед сульфатной варкой древесины, при производстве целлюлозы, бумаги или в прочих областях, где необходима стадия делигнификации [11–15 и др.].

В норме древесина сосны содержит около 56 % целлюлозы и 27 % лигнина. Химический состав ранней и поздней древесины в годичных слоях практически одинаков. По высоте ствола химический состав древесины меняется мало. У сосны в возрасте спелости обнаружено незначительное увеличение содержания целлюлозы и понижение содержания лигнина и пентозанов в средней по высоте части ствола. По сравнению с древесиной кора содержит больше

Серова Т.А., Титова Ю.А., Шенин Ю.Д. Химический метод оценки степени биодegradации древесины конструктивных элементов

золы, экстрактивных веществ и лигнина, но значительно меньше целлюлозы (почти в 3 раза) и пентозанов, причем резкого различия по содержанию пентозанов в коре хвойных пород (сосне, ели) и лиственных (березе, осине) не наблюдается [16–18]. Нам было интересно выяснить, как изменяется количество мажорных компонентов древесины (лигнина целлюлозы), непосредственно определяющих ее механические свойства, т. к. информации по этим данным для исторической древесины, отобранной непосредственно с пораженных и интактных конструктивных элементов в зданиях, являющихся архитектурными памятниками, по нашему мнению, не достаточно.

Объекты исследований

Объектами исследований были элементы деревянных конструкций Каменноостровского театра, элементы чердачного перекрытия исторического здания гостиницы и конструктивные элементы подвального помещения и первого этажа здания наркологического диспансера (3 реставрационных исторических объекта). Отбирались как пораженные биодеструкторами, так и контрольные образцы, не затронутые биодеструкцией. Образцы пораженных деревянных конструкций в обоих исторических зданиях отбирались по следующим принципам: типичность, объем и степень поражения. Степень поражения присваивалась элементу в соответствии с нормами [19].

Образцы пораженных деревянных конструкций отбирали способами выпиливания, высверливания, выщепления и соскабливания на глубину до 20 см от поверхности с помощью инструментов (шило, нож, стамеска, молоток-гвоздодер, дрель) и стерильной тары для отбора образцов. Все пробы помещали в стерильные пакеты и доставляли для анализа в лабораторию. Каждый контрольный образец имел смешанный состав из нескольких образцов, отобранных в пяти точках элемента конструкции.

Методы исследований

Динамика выбранных показателей оценивалась как на поверхности, так и в толще деструктурированных и контрольных элементов различных конструкций зданий.

Контрольные образцы, взятые на поверхности элемента конструкции и из глубоко лежащих слоев, практически сходны по своим показателям, что говорит о возможности использования и единого контроля. Для здания наркологического диспансера в связи с большой разницей в годе постройки использовался отдельный контроль.

Для характеристики особенностей и степени разложения основных биополимеров древесины, определяющих ее механические свойства, использовались неорганические и органические растворители (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) [20].

Перед проведением химических анализов образцы высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали на электрической мельнице и просеивали через сито с диаметром пор 1 мм. Во всех образцах определяли содержание золы прокаливанием в муфельной печи при температуре 600°C.

1. *Метод количественного определения лигнина* (с 72%-й серной кислотой, модифицированный Комаровым) [20, 21]. Навеску около 1 г, взвешенную с точностью до 0.0002 г, предварительно обессмоленную спиртобензолом или серным эфиром измельченной древесины (влажность которой определяли в отдельной пробе), обрабатывали в колбе с притертой пробкой 15 мл 72%-й серной кислоты (уд. вес 1.64) в течение 2.5 часов при температуре 24–25 °С (термостат), периодически размешивая содержимое колбы во избежание образования комков. Затем смесь лигнина с серной кислотой разбавляли 200 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 1 часа в колбе с обратным холодильником. Давали лигнину осесть, после чего отфильтровывали его через предварительно высушенный до постоянного веса пористый стеклянный фильтр №1. Лигнин промывали горячей водой до нейтральной реакции, высушивали до постоянного веса и взвешивали. Полученное количество лигнина рассчитывали в процентах от веса необессмоленной абсолютно сухой навески древесины.

2. *Метод количественного определения целлюлозы по Кюрцнеру и Хофферу* [20]. Около 1 г измельченной древесины помещали в коническую колбу объемом 200–250 мл, добавляли 25 мл смеси, состоящей из 1 объема концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1.4) и 4 объемов этилового спирта, медленно кипятили в течение часа в колбе с обратным холодильником в водяной бане. После кипячения и оседания опилок осторожно сливали жидкость через стеклянный фильтр, предварительно высушенный до постоянного веса, и взвешивали. Попавшую

Серова Т.А., Титова Ю.А., Шенин Ю.Д. Химический метод оценки степени биодegradации древесины конструктивных элементов

на фильтр древесину смывали 25 мл свежей смеси спирта с азотной кислотой, снова нагревали на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 1 часа. Такую обработку проводили 3–4 раза. Признаком конца делигнификации древесины служило отсутствие красного окрашивания при действии на остаток образца солянокислого раствора фтороглицина. Также проводили микроскопическое исследование пробы с хлорцинкйодом, который окрашивает волокна древесной целлюлозы в фиолетовый цвет. Присутствие лигнина обнаруживали по желтому окрашиванию. После последней обработки целлюлозу отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали 10 мл свежей смеси спирта и азотной кислоты, затем горячей водой доводили до нейтральной реакции, высушивали при 105°C до постоянного веса и взвешивали. Содержание целлюлозы вычисляли в процентах от веса абсолютно сухой древесины.

3. *Метод определения влажности измельченной древесины путем высушивания* [20]. Взвешивали низкий бюкс с крышкой, затем 1 г измельченной древесины и пересыпали навеску в бюкс. Высушивали открытый бюкс с навеской в сушильном шкафу при 100–105°C в течение 3–4 часов. После высушивания взвешивали бюкс с навеской в закрытом виде. Вычисляли влажность опилок ρ , %, по формуле:

$$\rho = (m_2 - m_0/m_1) \times 100 \%,$$

где ρ – влажность древесины;

m_2 – масса закрытого бюкса с навеской после сушки, г;

m_0 – масса закрытого бюкса, г;

m_1 – масса интактной древесины, г.

4. *Метод определения зольности древесины* [20]. Взвешивали фарфоровый тигель, затем 1 г измельченной древесины и пересыпали навеску в тигель. Прожигали навеску на огне горелки. Далее помещали тигель с навеской в муфельную печь с заданным нагревом до $575 \pm 25^\circ \text{C}$. Выдерживали тигель в печи не менее 3 часов. После извлечения из печи давали тиглю с золой остыть, затем взвешивали его. Зольность i , %, высчитывали по формуле:

$$i = (m_2 - m_0/m_1) \times 100 \%,$$

где i – зольность древесины;

m_2 – масса тигля с навеской после обработки в печи, г;

m_0 – масса тигля, г;

m_1 – масса интактной древесины, г.

5. *Метод определения содержания целлюлозы и/или лигнина* в процентах от веса исходной древесины (принимается, что содержание золы в образцах остается постоянным) C , %, основывается на расчетах по формуле:

$$C = 100 \% \times m_i/m_0 - m_0 \times \rho,$$

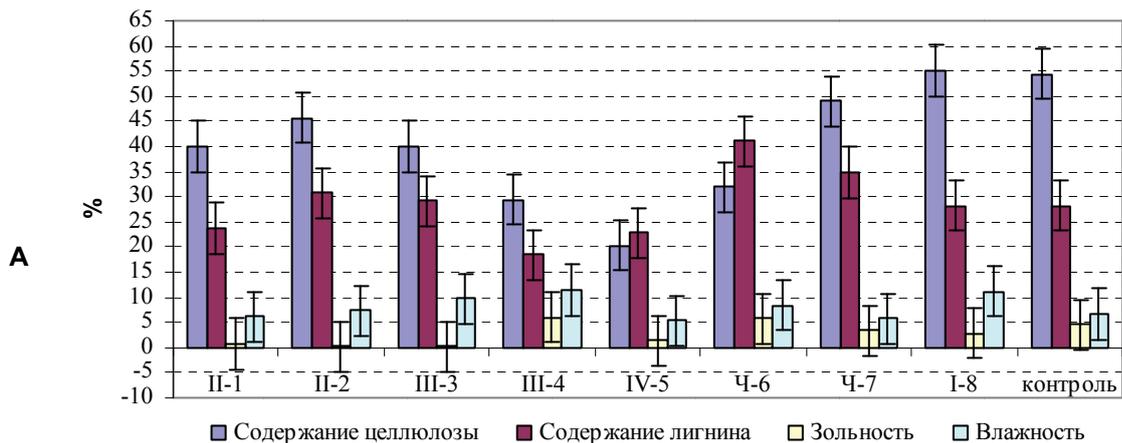
где ρ – влажность образца древесины;

m_i – масса искомого биополимера (целлюлоза, лигнин);

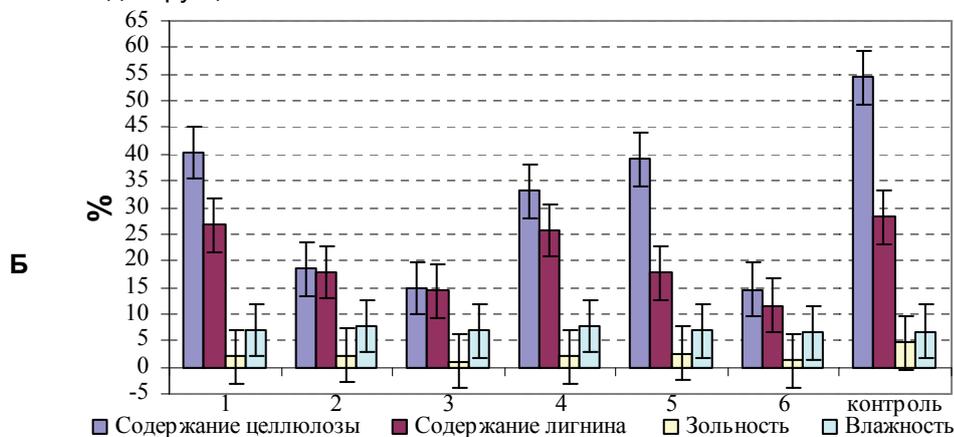
m_0 – общая масса образца древесины [20, 21, 22].

Результаты и обсуждение

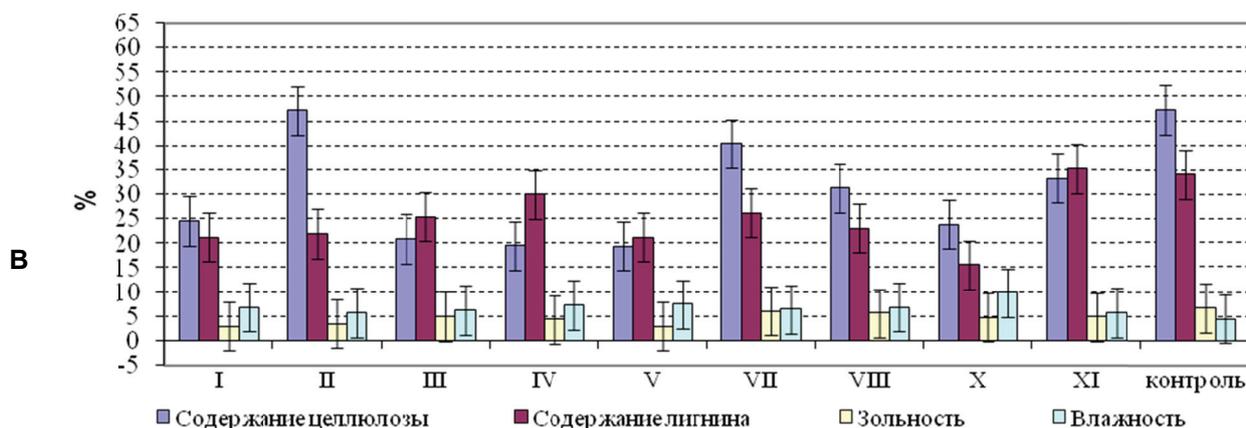
По результатам исследования был определен градиент показателей содержания компонентов, определяющих механические свойства древесины, от поверхности на глубину 15–20 см (в середину элементов конструкций) или на возможно максимальную глубину (для мелкогабаритных элементов) (рис. 1, 2). Содержание лигнина в пораженных образцах, взятых на поверхности древесины, различно. В образцах с поверхностным поражением древесины микромицетами (плесневыми грибами) I и II степеней биодеструкции в здании театра (рис. 1, А: I-8, II-2, III-3, Ч-6, Ч-7), диспансера (рис. 1, Б: XI) и I степени в здании гостиницы (рис. 1, В: 1, 4) содержание лигнина практически соответствует контрольному. Также в случае образца IV здания диспансера с III степенью интенсивности биодеструкции содержание лигнина близко к контрольному на фоне сильного снижения содержания целлюлозы. В случае образцов со II степенью интенсивности поражения микромицетами в здании гостиницы (2, 5) и диспансера (II) содержание лигнина снижено по сравнению с контрольным, что связано со способностью выявленных микромицетов усваивать лигнин при колонизации древесины [23, 24, 25]. Наименьшее содержание лигнина выявлено в образцах глубоко деструктурированной древесины (II-1, III-4, IV-5 в здании театра; 3, 6 в здании гостиницы; I, III, V-X в здании диспансера).



Степень III II III III III II I
биодеструкции



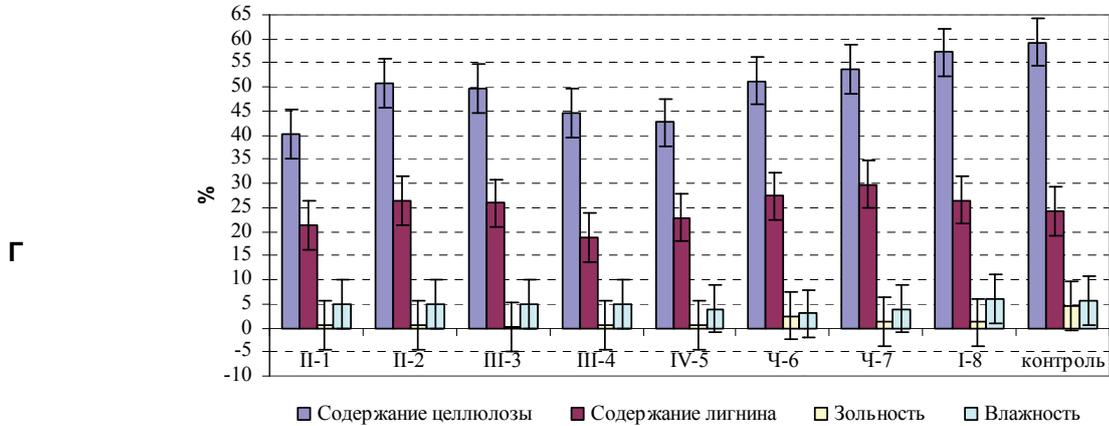
Степень I III III I III
биодеструкции



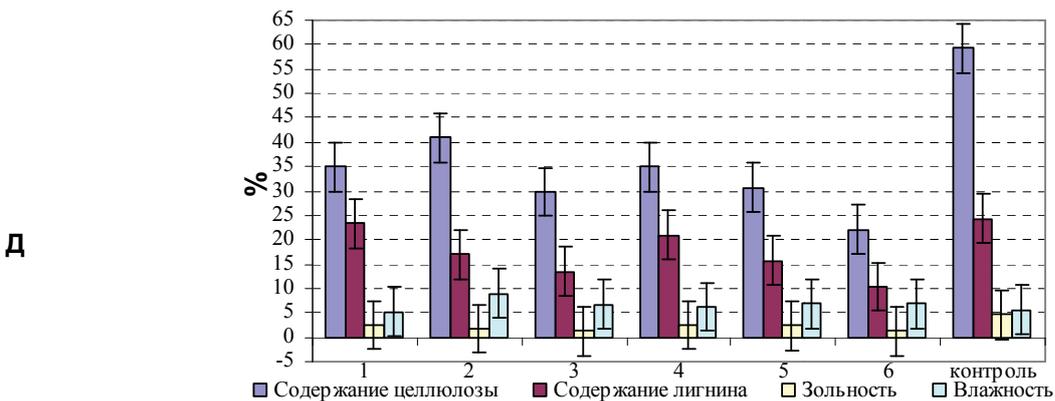
Степень III II III III III III III II
биодеструкции

Рисунок 1. Степень биодеструкции поверхностных слоев древесины в образцах различных элементов конструкций: А – здания Каменноостровского театра, Б – здания гостиницы, В – здания наркологического диспансера

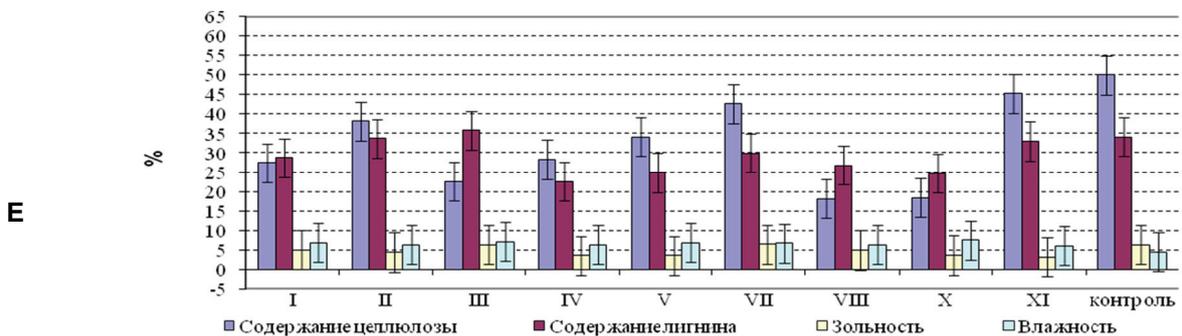
Содержание целлюлозы во всех пораженных образцах отличается от контроля в 1.2–3.7 раза в сторону уменьшения ее содержания при поражении (кроме образца II здания диспансера со II степенью биодеструкции). Наиболее глубокая биодеструкция макромицетами (домовыми грибами) характеризуется снижением содержания целлюлозы в 1.5–3.7 раза; при поверхностном поражении элементов конструкций происходит менее значительное снижение содержания целлюлозы, вызванное жизнедеятельностью микромицетов (рис. 1, 2).



Степень III II III III III II I
биодеструкции



Степень I III III I III
биодеструкции



Степень III II III III III III III II
биодеструкции

Рисунок 2. Степень биодegradации глубоких слоев древесины в образцах различных элементов конструкций: Г – здания Каменноостровского театра, Д – здания гостиницы, Е – здания диспансера

Зольность как показатель общего содержания органики субстрата [20, 26] при биодеструкции древесины практически во всех случаях значительно ниже контрольных значений (в здании гостиницы в 2.1–4 раза, в здании театра в 2.2–10.5 раз, в здании диспансера в 1.1–2.3 раза). Снижение этого показателя свидетельствует о глубокой биодеструкции элементов конструкций, минерализации основных компонентов древесины и переходе части углерода с CO_2 в атмосферу. Поэтому чем ниже зольность исследованного образца, тем большей деградации подверглись его компоненты [27].

Влажность пораженной на поверхности древесины практически во всех случаях выше контрольных значений (рис. 1), что также служит показателем возникновения биопоражений древесины и развития поверхностной биодеструкции. Чем выше этот показатель, тем активнее происходит колонизация субстрата, его деградация и обводнение [23, 28–34].

Содержание лигнина в глубоких слоях при высоких баллах поражения в 1.3–2.5 раза отличается от контроля. Образцы с поражением макромицетами (балл III) отличаются пониженным содержанием лигнина в глубоких слоях древесины, что свидетельствует о биодеградации практически всей толщи элемента. В образце XI из здания диспансера (степень биодеструкции II) содержание лигнина близко к контрольному на фоне пониженного содержания целлюлозы. Содержание лигнина в образцах со II степенью биодеградации практически не отличается от контрольного в здании театра и снижено в 1.5 раза по отношению к контролю в зданиях гостиницы и диспансера.

Это может быть связано с развитием поражения вглубь элемента, не диагностируемого как визуально, так и при проверке механической прочности в условиях здания. Кроме того, возможно колебание содержания в рамках процентных соотношений макромолекулярных соединений в составе древесины сосны [26, 35, 36]. Образцы с баллом поражения I в зданиях театра и гостиницы имеют близкие к контрольным показатели содержания лигнина (рис. 2, Г, Д). Биодеградация во всех случаях сопровождается увеличением влажности, снижением зольности древесины и содержания целлюлозы. Именно по этим показателям можно судить о начале биодеструкции элементов конструкций и о I степени биодеградации материала, причем вышеуказанные тенденции выявлены как для поверхностных, так и для глубоких слоев древесины, подвергающейся воздействию ее колонизаторов. По мере развития микогенной деструкции уменьшается содержание целлюлозы в 1.5–3.7 раза, лигнина в 1.1–2.4 раза, золы в 1.2–9.0 раз, при этом влажность увеличивается в 1.1–2.1 раза (рис. 1, 2).

Результаты оценки степени биодеградации древесины I степени биоповреждения комплексом микромицетов-биодеструкторов (без участия макромицета) показаны на рисунке 3. Картина разложения основных полимеров древесины образцов с низкой степенью биодеструкции сходная. Слабая поверхностная биодеструкция древесины исследованных элементов выражается в почти одинаковом содержании лигнина в контрольных и в подвергшихся биодеструкции образцах, взятых из глубоких слоев элемента и с поверхности (рис. 3).

Содержание целлюлозы в образце из здания театра практически не отличается от контрольного (рис. 3, А). В глубоких слоях пораженных элементов из здания гостиницы содержание целлюлозы в 1.2–1.7 раза ниже, чем в контроле. Содержание целлюлозы в поверхностных слоях в 1.5–2.0 раза ниже, а влажность в 1.2–1.3 раза выше контроля (рис. 3, Б, В). В микосинузиях этих элементов нами регистрировались виды микромицетов, которые и обеспечивают поверхностное разложение целлюлозы. Зольность образцов из поверхностных слоев меньше контрольной в 2.3 раза, для глубоких слоев этот показатель меньше контрольного в 2.0–3.8 раза.

Итак, на поверхности конструкций в начале микогенной деструкции уменьшается зольность и содержание целлюлозы в 1.4–1.8 раза, а содержание лигнина остается на уровне контрольных значений. При этом наблюдается значительное увеличение влажности в 1.8 и 1.3 раза для зданий театра и гостиницы соответственно (рис. 3).

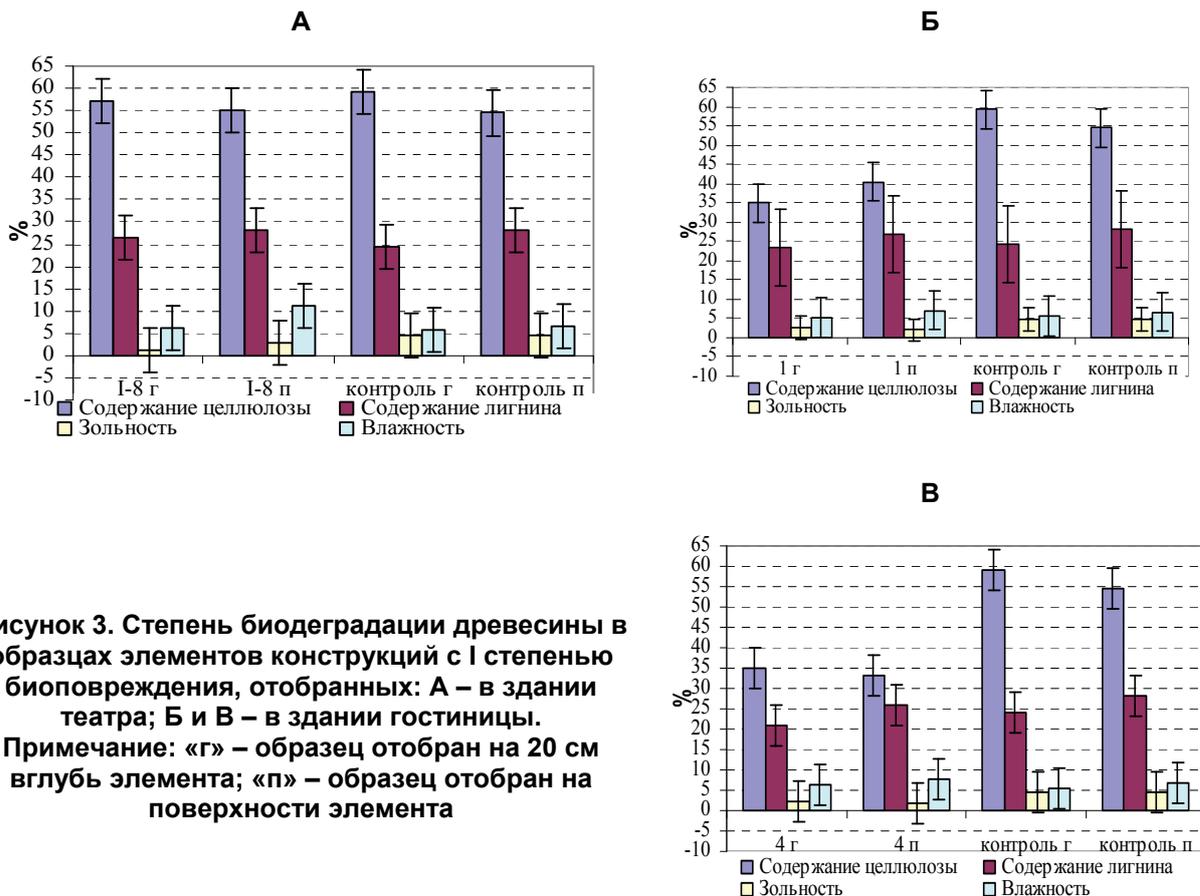


Рисунок 3. Степень биодegradации древесины в образцах элементов конструкций с I степенью биоповреждения, отобранных: А – в здании театра; Б и В – в здании гостиницы. Примечание: «г» – образец отобран на 20 см вглубь элемента; «п» – образец отобран на поверхности элемента

При биодеструкции II степени, осуществляемой комплексом микромицетов, выявлены как общие закономерности в изменении исследуемых показателей (здание театра), так и значительные отличия в содержании основных биополимеров древесины (рис. 4).

Содержание лигнина снижено или имеет близкие к контрольным значения в образцах, отобранных как на поверхности, так и в глубоких слоях древесины. Исключение составляют высокие показатели содержания лигнина.

В поверхностных слоях элементов стропильной системы театра (Ч-6, Ч-7) образцы содержали остатки коры. Снижение содержания лигнина в образцах древесины стропил зданий гостиницы и диспансера (рис. 4, Д, Е, Ж), по-видимому, связано с лигнолитической активностью комплекса микромицетов-колонизаторов. Содержание целлюлозы в целом ниже на поверхности, в глубоких слоях близко к контрольным значениям, что указывает на развитие поверхностного поражения грибами-биодеструкторами. Показатели влажности глубоких слоев древесины и поверхностных в пределах ошибки (рис. 4).

Зольность в 2.0–10.0 раз ниже контрольной в образцах пораженной древесины. Исключение составляет образец Ч-6, отобранный из элементов конструкций, сделанных из древесины с корой. Зольность этого образца выше контрольной в 1.2 раза. Влажность в пределах ошибки измерений. Несколько выше этот показатель по отношению к контролю в образце №2 (рис. 4).

Итак, в образцах II степени биодеструкции зданий выявлено снижение как зольности в 1.1–10.0 раз, так и содержания целлюлозы в 1.1–3.1 раза и лигнина в 1.1–1.7 раза в поверхностных и глубоких слоях элементов конструкций на фоне стойкого повышения влажности последних от поверхности в 1.2–1.5 раза вглубь элемента в 1.1–2.0 раза (рис. 4). Наиболее сильные изменения количества структурных компонентов древесины, как правило, затрагивают поверхностный слой древесины, где и развиваются микромицеты-биодеструкторы.

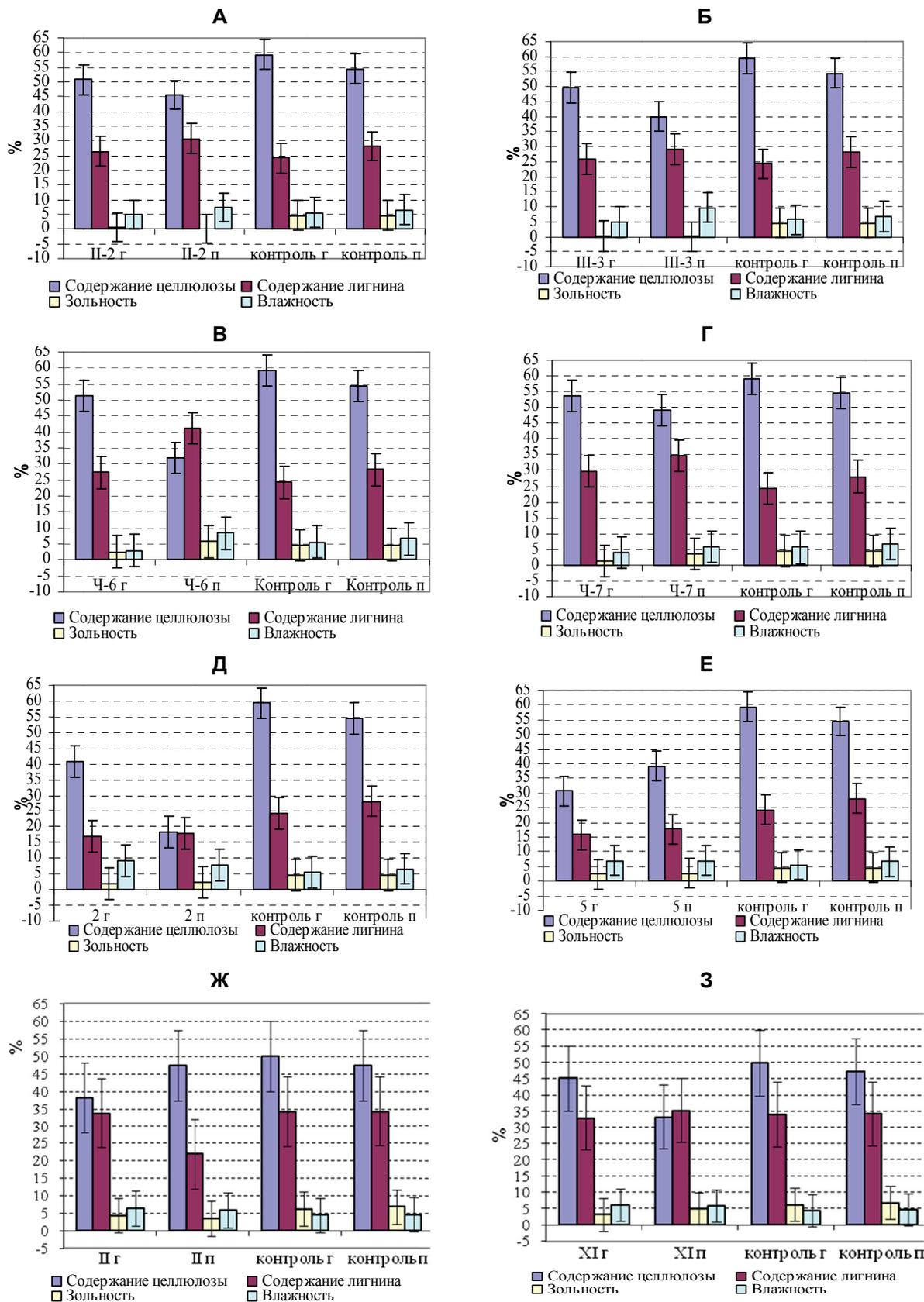


Рисунок 4. Степень биодegradации древесины в образцах со II степенью биоповреждения, отобранных: А–Г – в здании театра; Д и Е – в здании гостиницы; Ж и З – в здании диспансера. Примечание: «г» – образец отобран на 20 см вглубь элемента; «п» – образец отобран на поверхности элемента

При биодegradации древесины элементов конструкций с участием макромицетов–биодеструкторов и формируемых ими комплексов микромицетов происходят значительные изменения в состоянии древесины, обусловленные изменением содержания основных ее биополимеров, определяющих механические свойства. Эти изменения приводят к сукцессии комплексов микромицетов, описанной в предыдущем разделе. Выявляющие ход сукцессии показатели представлены на рисунках 5–7.

Процесс колонизации макромицетами деревянных конструкций здания театра начался с четвертого этажа (IV-5), далее перешел к третьему (III-4) и второму (II-1) этажам. Соответственно, самое низкое содержание целлюлозы в древесине элементов в образце IV-5 и самое высокое – в образце II-1. Содержание лигнина в пределах контроля: наблюдается деструктивный тип гниения, обусловленный макромицетом бурой гнили древесины, относящимся к слабым разрушителям [29] (рис. 5, А–В). Колонизация древесины макромицетами белой гнили в образцах 3 и 6 здания гостиницы находится приблизительно в одной стадии.

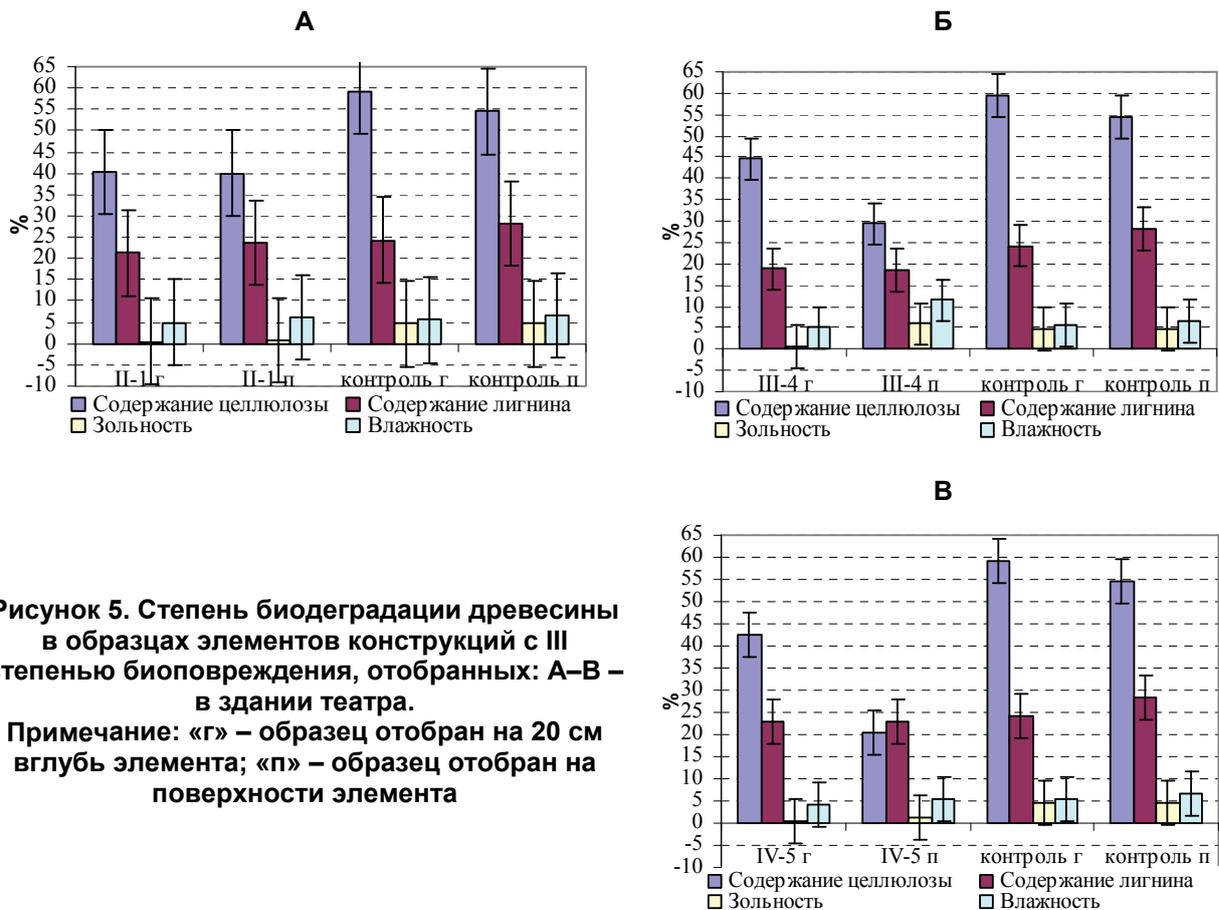


Рисунок 5. Степень биодegradации древесины в образцах элементов конструкций с III степенью биоповреждения, отобранных: А–В – в здании театра.

Примечание: «г» – образец отобран на 20 см вглубь элемента; «п» – образец отобран на поверхности элемента

Образец 3 взят из балки чердачного перекрытия, образец 6 – из наклонной стропильной ноги (большого по объему древесины элемента стропильных конструкций). В связи с наличием угла наклона благоприятные условия для развития макромицета создаются в нижней части элемента, поэтому поражение охватывает не весь элемент. Влажность участка наклонной стропильной ноги (образец 6) обычно бывает чуть выше, чем балки (образец 3), что влияет на интенсивность биодеструкции (рис. 6 Г, Д).

Биодеструкция конструктивных элементов диспансера происходила в различных температурно-влажностных условиях и началась не одновременно. Однако в связи с тем, что здание не отапливалось, и при этом кровля в последнее десятилетие сильно протекала, практически все элементы поражены биодеструкторами в значительной степени. При поражении макромицетами за несколько лет произошло разрушение большей части структурных компонентов древесины, поэтому показатели их содержания в материале снижены почти во всех образцах: в 1.5–2.8 раза целлюлоза и в 1.1–1.5 раза лигнин (рис. 7, Е–М).

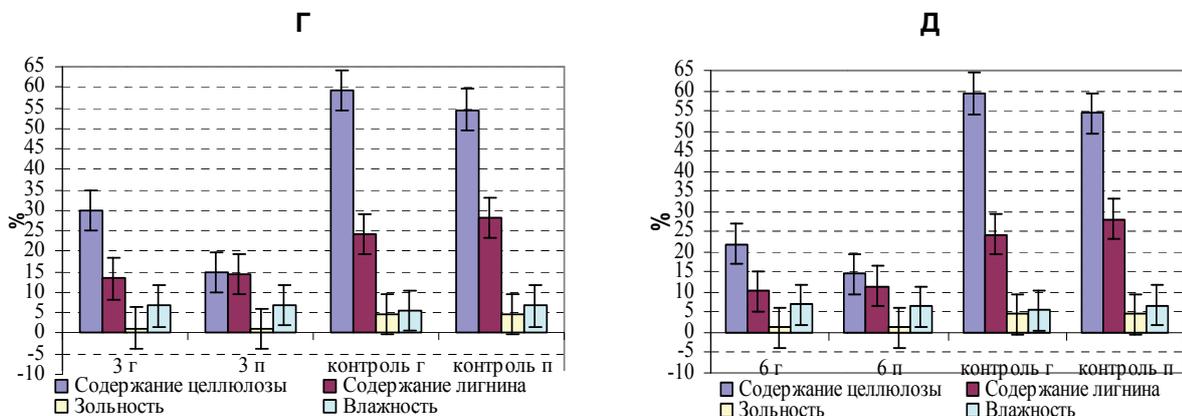
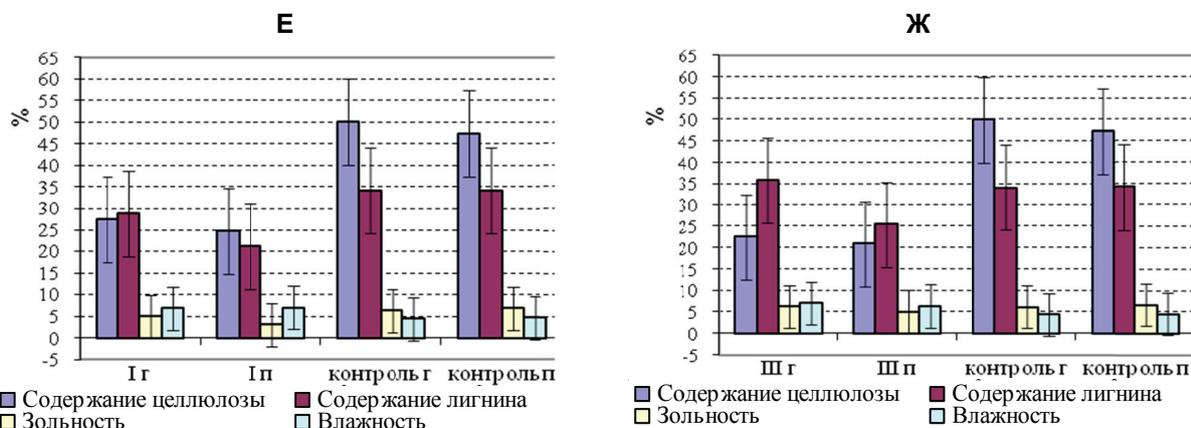


Рисунок 6. Степень биодegradации древесины в образцах элементов конструкций с III степенью биоповреждения, отобранных: Г и Д – в здании гостиницы.

Примечание: «г» – образец отобран на 20 см вглубь элемента; «п» – образец отобран на поверхности элемента

Лишь в образце VII (рис. 7, К) показатели содержания основных биополимеров древесины снижены только в 1.2–1.5 раза (целлюлоза в глубине и на поверхности) и в 1.1–1.3 раза (лигнин в глубине и на поверхности). Показатели содержания лигнина и целлюлозы, как и в других зданиях, сильнее снижены в поверхностных слоях, чем в глубоких, т. к. биодеструкция началась с поверхностных слоев при колонизации материала микромицетами. Содержание целлюлозы снижено в большей степени, чем содержание лигнина, т. к. на элементах выявлены в основном грибы бурой гнили. Зольность образцов в 3.0–9.0 раз ниже, чем контрольного образца и на поверхности, и в толще элемента. Влажность образцов в пределах или чуть выше контрольной (рис. 6, 7).

Итак, в образцах элементов конструкций с III степенью биоповреждения выявлено максимальное для каждого из зданий – объектов 3-летних исследований – снижение содержания целлюлозы в 1.4–3.8, 1.3–2.8 раза, лигнина в 1.1–2.4, 1.1–2.5 раза и зольности древесины в 1.2–7.0, 1.1–9.0 раз как на поверхности, так и в глубоких слоях деградированных элементов по сравнению с контрольными образцами древесины, не подвергшейся биодеструкции. Влажность образцов сильно деградированных элементов также достигала максимальных значений, в 1.2–2.1 раза превышая контрольные (рис. 5–7).



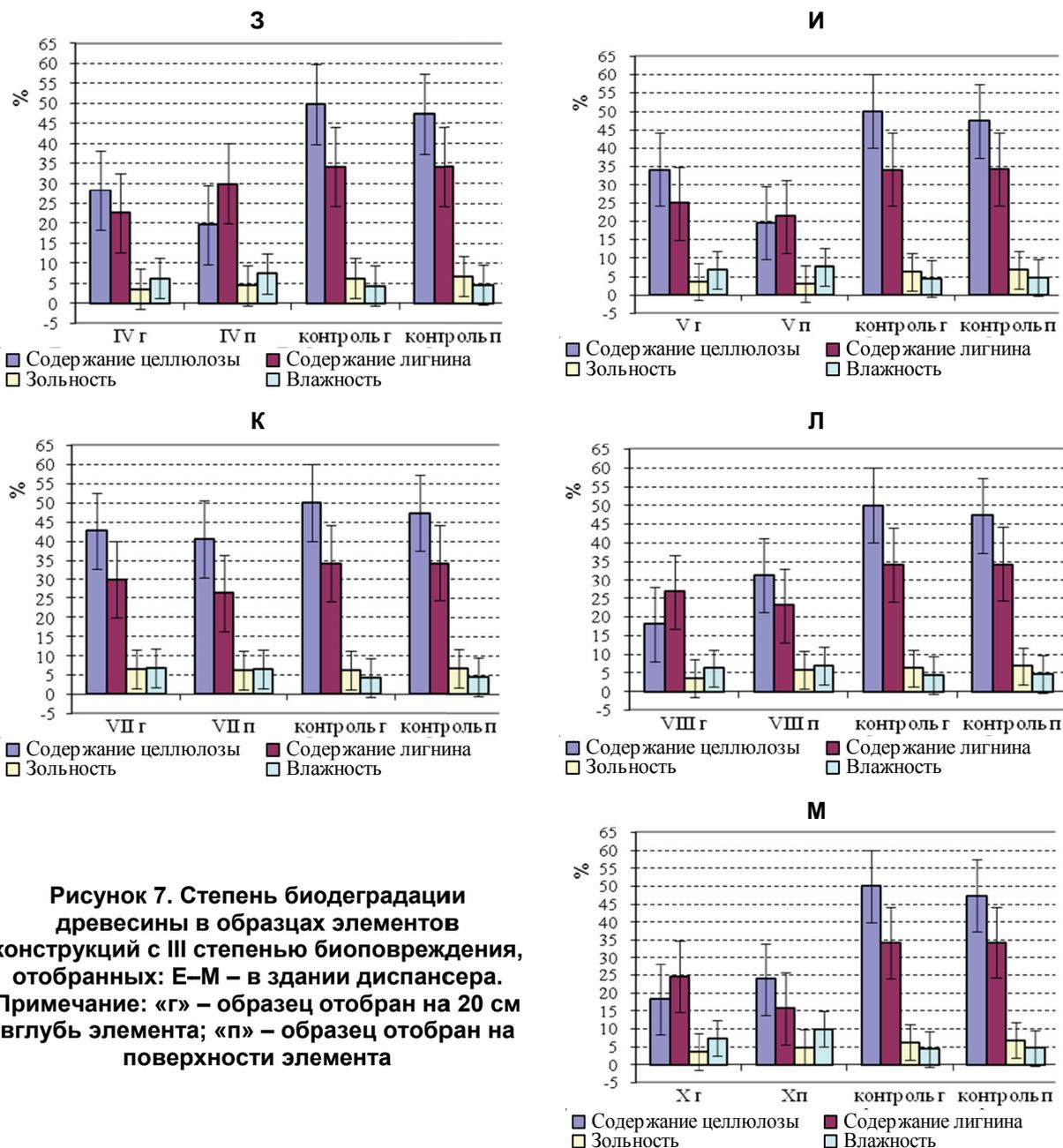


Рисунок 7. Степень биодegradации древесины в образцах элементов конструкций с III степенью биоповреждения, отобранных: Е–М – в здании диспансера. Примечание: «г» – образец отобран на 20 см вглубь элемента; «п» – образец отобран на поверхности элемента

Выводы

В ходе исследования были выявлены следующие особенности:

- сходные тенденции изменения содержания основных биополимеров древесины при близких уровнях биодеструкции элементов;
- пропорциональное снижение содержания лигнина и целлюлозы при глубокой биодеструкции;
- уменьшение зольности субстрата более чем на 50 % по сравнению с контролем – показатель развития микогенного поражения; таким образом, зольность субстрата может служить показателем биодegradации основных компонентов древесины;
- повышение влажности более чем на 20 % по сравнению с контролем в образцах древесины – показатель развития микогенного поражения;
- снижение содержания целлюлозы более чем на 20 % по сравнению с контролем – маркер развития мягкой гнили древесины;
- уменьшение содержания лигнина более чем на 40 % по сравнению с контролем указывает на развитие лигнинразрушающих макромицетов и глубокую биодеструкцию древесины.

Серова Т.А., Титова Ю.А., Шенин Ю.Д. Химический метод оценки степени биодegradации древесины конструктивных элементов

Описанные в статье виды химического анализа можно применять в реставрационной практике для выяснения состояния древесины в связи с тем, что как поверхностная, так и глубокая разновидности биодеструкции характеризуются указанными показателями содержания целлюлозы и лигнина, а также зольностью. Приведенный анализ будет полезен в случаях, когда определить вид разрушителя невозможно в связи с отсутствием мицелия (грибницы) и плодовых тел. Кроме того, указанный способ оценки состояния поврежденной древесины позволяет количественно и достаточно точно оценить степень поражения, в то время, как оценка по объему пораженных волокон от общего объема элемента является во многом субъективной и чаще всего приблизительной.

Таким образом, выявлены сходные тенденции изменения содержания основных биополимеров древесины при близких уровнях биодеструкции элементов деревянных конструкций обследованных зданий. Эти данные могут быть использованы в дальнейшем при использовании химического метода в качестве количественной оценки степени разложения древесины под действием домовых и плесневых грибов.

Литература

1. Humar M., Bucar B., Vek V., Pohleven F. Changes of mechanical and chemical properties of wood after brown-rot decay and blue staining // *Wood modification developments*. Heron. 2006. No. 49. Pp. 361–386.
2. Kirk T.K., Cullen D. Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white-rot fungi // In: Young R.A., Akhtar M. (eds.) *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*. John Wiley & Sons Inc., 1998. Pp. 273–307.
3. Bergman R., Cai Z., Carll C.G., Clausen C.A., Dietenberger M.A., Falk R.H., Frihart C.R., Glass S.V., Hunt C.G., Ibach R.E., Kretschmann D.E., Rammer D.R., Ross R.J. *Wood handbook, Wood as an engineering material*. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, 2010. 508 p.
4. Опарин Е.И. Древесина в условиях постоянной влажности // *Лесной журнал*. 1968. № 4. С. 47–56.
5. Zink P., Fengel D. Studies on the coloring matter of blue-stain fungi // *Holzforschung*. 1989. Vol. 43. Pp. 371–374.
6. Старцев С.А. Проблемы обследования строительных конструкций, имеющих признаки биоповреждения // *Инженерно-строительный журнал*. 2010. №7. С. 41–46.
7. Curling S.F., Clausen C.A., Winandy J.E. Relationship between mechanical properties, weight loss and chemical composition of wood during incipient brown-rot decay // *Forest Products Journal*. 2002. No. 52. Pp. 34–39.
8. Humar M., Vek V., Bucar B. Properties of blue-stained wood // *Drvna Industrija*. 2008. No. 59(2). Pp. 75–79.
9. Machek L., Militz H. The influence of the location of a wood defect on the modulus of elasticity determination in wood durability testing // *The International Research Group for Wood Preservation*. IRG/WP 04-20287, 2004.
10. Stephan I., Goëller S., Rudolph D. Improvements of monitoring on wood in ground contact // *Holz als Roh- und Werkstoff*. 2000. No. 58. Pp. 115–119.
11. Hartley R.D. The chemistry of lignocellulosic materials from agricultural wastes in relation to processes for increasing their biodegradability // In: Meer J.M., van der, Rijkens B.A., Ferranti M.P. (eds.). *Degradation of lignocellulosics in ruminants and in industrial processes*. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers, 1987. Pp. 3–11.
12. Kontturi E.J. *Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. 149 p.
13. Lai J.-H. The bleaching response of kraft pulps from fresh and aged commercial Douglas-fir chips. An abstract of the thesis for award of the degree of master of science. Corvallis: Oregon State University, 1980. 94 p.
14. Saini V.K. Improved delignification and fiber accessibility of *Dendrocalamus strictus* by white rot fungi. Dissertation for award of the degree of doctor of philosophy in forestry. Dehradun: Forest research institute, 2011. 190 p.
15. Solar R., Kacik F., Reinprecht L., Laurova M., Geffertova J., Dibdiakova J. Effect of biotic and abiotic pretreatments of hornbeam wood on its properties interesting from the viewpoint of pulping in alkaline media. Part 2: Chemical alterations // *Bioresources*. 2008. No. 3(4). Pp. 1291–1302.

16. Степанов Б.А. Материаловедение (деревообработка). М.: Академия, 2007. 80 с.
17. Барабанщиков Ю.Г. Строительные материалы и изделия. М.: Академия, 2010. 368 с.
18. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. М.: Высшая школа, 2008. 701 с.
19. РВСН (Региональные временные строительные нормы) 20-01-2006 Санкт-Петербург Защита строительных конструкций, зданий и сооружений от агрессивных химических и биологических воздействий окружающей среды. СПб.: Правительство Санкт-Петербурга, 2006.
20. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1955. С. 74–89.
21. Хабаров Ю.Г. Методы определения лигнинов // Лесной журнал. 2004. №3. С. 86–102.
22. Schwanninger M., Hinterstoisser B. Klason lignin: Modification to improve the precision of the standardized determination // Holzforschung. 2002. Vol. 56. Pp. 161–166.
23. Бабицкая В.Г., Щерба В.В. Особенности деградации лигнина природных полимеров ксилотрофами и почвенными сапротрофами // Микробиология. 1994. №1. С. 65–72.
24. Дзедзюля Е.И. Участие некоторых грибных ферментов в биодеградации лигноцеллюлозных субстратов // Прикладная биохимия и микробиология. 2001. Т. 40. №3. С. 169–214.
25. Змитрович И.В., Псурцева Н.В., Белова Н.В. Эволюционно-таксономические аспекты поиска и изучения лигнинразрушающих грибов – активных продуцентов окислительных ферментов // Микология и фитопатология. 2007. Т. 41. Вып. 1. С. 57–78.
26. Комаров Ф.П. Руководство к лабораторным работам по химии древесины и целлюлозы. Л.: Гослестехиздат, 1934. 56 с.
27. Ивановский Б.В. Химия угля. Л.: Изд-во ЛГИ, 1968. 80 с.
28. Арефьев С.П. Системный анализ биоты дереворазрушающих грибов. Новосибирск: Наука, 2010. 261 с.
29. Бондарцев А.С. Пособие для определения домовых грибов. М.–Л.: Изд-во Академии СССР, 1956. 98 с.
30. Марьиновская Ю.В., Севастьянова Н.Н. Микробиологическая деструкция целлюлозосодержащих отходов // Микробиология. 2006. №3. С. 75–81.
31. Физдель И.А. Дефекты и методы устранения биопоражения в конструкциях и сооружениях. М.: Стройиздат, 1970. 178 с.
32. Andronov E.E., Pinaev A.G., Titova J.A., Pavlov S.A., Zhivan V. I. Molecular analyses of fungal community in St. Petersburg historical sites // XV Congress of European Mycologists. Abstracts. Saint-Petersburg, 2007. Pp. 67–68.
33. Nilsson T. The degradation of cellulose and the production of cellulose, xylanase, mannanase and amylase by wood-attacking microfungi // Studia forestalia suecica, 1974. No. 114. 60 p.
34. Schmidt O. Indoor wood-decay basidiomycetes: damage, causal fungi, physiology, identification and characterization, prevention and control // Mycological Progress. 2007. No. 6. Pp. 261–279.
35. Ванин С.И. Лесная фитопатология. М.–Л.: Гослесбумиздат, 1955. 284 с.
36. Дерево. Каталог строительных материалов и изделий. Раздел 4. / Под ред. К. С. Алабяна [и др.]. М.: Изд-во Академии Архитектуры СССР, 1948. 98 с.

*Татьяна Александровна Серова, Санкт-Петербург, Россия
Тел. моб.: +7(905)235-99-48; эл. почта: rareavist@mail.ru*

*Юлия Анатольевна Титова, Санкт-Петербург, Россия
Тел. моб.: +7(911)230-90-63; эл. почта: juli1958@yandex.ru*

*Юрий Дмитриевич Шенин, Санкт-Петербург, Россия
+7(911)745-19-95; эл. почта: SheninJD@vizr.spb.ru*

© Серова Т.А., Титова Ю.А., Шенин Ю.Д., 2014



Инженерно-строительный институт
Курсы повышения квалификации и профессиональной
переподготовки
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29,
тел/факс: 552-94-60, www.stroikursi.spbstu.ru,
stroikursi@mail.ru

Приглашает специалистов проектных и строительных организаций,
не имеющих базового профильного высшего образования
на курсы профессиональной переподготовки (от 500 часов)
по направлению «Строительство» по программам:

П-01 «Промышленное и гражданское строительство»

Программа включает учебные разделы:

- *Основы строительного дела*
- *Инженерное оборудование зданий и сооружений*
- *Технология и контроль качества строительства*
- *Основы проектирования зданий и сооружений*
- *Автоматизация проектных работ с использованием AutoCAD*
- *Автоматизация сметного дела в строительстве*
- *Управление строительной организацией*
- *Управление инвестиционно-строительными проектами. Выполнение функций технического заказчика*

П-02 «Экономика и управление в строительстве»

Программа включает учебные разделы:

- *Основы строительного дела*
- *Инженерное оборудование зданий и сооружений*
- *Технология и контроль качества строительства*
- *Управление инвестиционно-строительными проектами. Выполнение функций технического заказчика и генерального подрядчика*
- *Управление строительной организацией*
- *Экономика и ценообразование в строительстве*
- *Управление строительной организацией*
- *Организация, управление и планирование в строительстве*
- *Автоматизация сметного дела в строительстве*

П-03 «Инженерные системы зданий и сооружений»

Программа включает учебные разделы:

- *Основы механики жидкости и газа*
- *Инженерное оборудование зданий и сооружений*
- *Проектирование, монтаж и эксплуатация систем вентиляции и кондиционирования*
- *Проектирование, монтаж и эксплуатация систем отопления и теплоснабжения*
- *Проектирование, монтаж и эксплуатация систем водоснабжения и водоотведения*
- *Автоматизация проектных работ с использованием AutoCAD*
- *Электроснабжение и электрооборудование объектов*

П-04 «Проектирование и конструирование зданий и сооружений»

Программа включает учебные разделы:

- *Основы сопротивления материалов и механики стержневых систем*
- *Проектирование и расчет оснований и фундаментов зданий и сооружений*
- *Проектирование и расчет железобетонных конструкций*
- *Проектирование и расчет металлических конструкций*
- *Проектирование зданий и сооружений с использованием AutoCAD*
- *Расчет строительных конструкций с использованием SCAD Office*

П-05 «Контроль качества строительства»

Программа включает учебные разделы:

- *Основы строительного дела*
- *Инженерное оборудование зданий и сооружений*
- *Технология и контроль качества строительства*
- *Проектирование и расчет железобетонных конструкций*
- *Проектирование и расчет металлических конструкций*
- *Обследование строительных конструкций зданий и сооружений*
- *Выполнение функций технического заказчика и генерального подрядчика*

По окончании курса слушателю выдается диплом о профессиональной переподготовке
установленного образца, **дающий право на ведение профессиональной деятельности**

