



Гришко Г. М.

Гришко Г. М., к. т. н., доцент,
кафедра цивільної інженерії, технології будівництва та захисту довкілля,
Дніпровський державний аграрно-економічний університет,
вул. Сергія Єфремова, 25, 49600, Дніпро, Україна,
✉ gryshko.anna0101@gmail.com, ☎ +38 (0562) 713 51 37.

Ganna Hryshko, Candidate of Science (Engineering), Associate Professor,
Department of Civil Engineering, Construction Technologies and
Environmental Protection, Dnipro State Agrarian-Economic University,
25 Serhii Efremov St., 49600, Dnipro, Ukraine,
✉ gryshko.anna0101@gmail.com, ☎ +38 (0562) 713 51 37.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-АРМИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНО-АРМОВАНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF DISPERSE-REINFORCED COMPOSITE BINDER

Аннотация. Для определения влияния поверхности раздела на морфологию кристаллов, формирования каркаса и структуру затвердевшей смеси, проведено ряд исследований на гипсовых и цементных вяжущих веществах. Первоначально исследовали формирование структуры в водной среде – затем с добавкой ПАВ. Далее для определения влияния твердой поверхности на процессы гидратации вводили дискретные волокна. При этом анализ результатов показывает, что кроме армирующего действия волокон, значительную роль играет граница раздела волокно-матрица, активность и величина поверхности.

Ключевые слова: композиционные вяжущие материалы; свойства; дисперсно-армированные растворы; гидратация; структура; твердение.

Анотація. Для визначення впливу поверхні розділу на морфологію кристалів, формування каркаса і структуру затверділої суміші, проведено ряд досліджень на гіпсових і цементних в'язучих речовинах. Спочатку досліджували формування структури у водному середовищі – потім з добавкою ПАВ. Далі для визначення впливу твердої поверхні на процеси гідратації вводили дискретні волокна. При цьому аналіз результатів показує, що крім армуючої дії волокон, значну роль відіграє межа розділу волокно-матриця, активність і величина поверхні.

Ключові слова: композиційні в'язучі матеріали; властивості; дисперсно-армовані розчини; гідратація; структура; твердіння.

Abstract. We have conducted several studies using gypsum and cement binders in order to assess the influence of interface on the morphology of crystals, scaffold formation, and structure of hardened mixture. First, structure formation was studied in aqueous medium, and then a surfactant was added. Next, we added discrete fibers to assess the impact of solid surface on hydration processes. It is notable that the results analysis shows that the fiber-matrix interface, surface activity, and surface area play a significant role.

Keywords: composite binders, properties, disperse-reinforced solutions, hydration, structure, hardening.

Постановка проблемы

Один из вариантов замены стальной арматуры, с целью повышения физико-механических свойств композитов на основе минеральных вяжущих веществ есть использование армирования дискретными волокнами (металлическими, минеральными, органическими) [1]. Свойства затвердевших продуктов на основе минеральных вяжущих веществ определяется структурой, сформированной в процессе перемешивания и физико-химического взаимодействия исходных материалов. Структура – определенное расположение в пространстве отдельных структурных элементов (гипсового или цементного камня, пор, наполнителей, заполнителей и армирующих волокон). К критериям оценки микроструктуры следует отнести химико-минералогический состав твердой фазы. Немаловажным критерием является строение каркаса и морфология кристаллов. И если по определению влияния вида, формы, размеров и других параметров дискретных волокон разработаны основные показатели, то их влияние на морфологию кристаллов, структуру композиции выяснены недостаточно хорошо. Одним из таких вопросов является влияние величины и активности твердой поверхности на процессы гидратации и формирование структуры композиций.

Цель исследований

Создание композиций с повышенными прочностными свойствами, за счет образования требуемой структуры, введением в состав компонентов дискретных волокон.

Анализ литературы

Дисперсно-армированная смесь представляет собой сложную многокомпонентную систему, в которую входят частицы наполнителей (мелкий, крупный), минеральные вяжущие, вода, а также вовлеченный воздух. Качество композита зависит от структуры составляющих, которые в результате наличия сил молекулярного сцепления, вязкого и сухого трения придают связность и определенные свойства смеси.

Согласно классификации Ю. М. Баженова [2] растворную массу можно представить, как мезоструктуру двух компонентов системы, состоящей из наполнителя (заполнителя и дискретного волокна) и вяжущего. Содержание частиц наполнителя оказывает значительное влияние на вязкость при низком его содержании.

При увеличении содержания наполнителя, зоны влияния частиц соприкасаются и перекрывают друг друга, и тогда консистенция раствора зависит от вязкости раствора и насыщения его твердой фазой. Напряжение сдвига можно выразить реологическим уравнением ньютоновской жидкости [3]:

$$\tau = \eta \frac{du}{dr} \quad (1)$$

где – напряжение сдвига;

$\frac{du}{dr}$ – градиент скорости по сечению потока.

Результаты исследований

Введение высокомодульных минеральных (базальтовых) волокон осуществлялось в сухую смесь, после чего смесь перемешивалась до максимально однородного состояния, с последующим добавлением воды.

В/Ц характеризует подвижность раствора, в свою очередь определяет и сферу его применения. Основными факторами на, влияющие на показатели В/Ц являются: соотношение компонентов в смеси, модуль крупности заполнителя, гранулометрический состав, влажность, а также удельная поверхность материалов.

Результаты исследования влияния на реологические свойства композиционных плотных и пористых смесей высокомодульных вязкости-армированных смесей показали подобность изменения зависимостей (рис.1).

Анализ диаграммы показал, что увеличение количества (высокомодульных) волокна с 0,1 до 0,4% в смеси приводит к увеличению В/Ц с увеличением вязкости смеси [4].

На величину В/Ц влияет количество введенного базальтового волокна, вероятно это связано с тем, что смесь насыщается более интенсивно твердой фазой. В данных исследованиях максимальной величины В/Ц достигает при максимальном содержании волокна 0,4%, длиной более 9 мм. Это свидетельствует о том, что система с двухфазной переходит в трехфазную в пределах 6-9 мм для данного диаметра [5]. Волокна как бы образуют свой слой. Но существует предел когда содержание волокон не влияет на В/Т (В/Ц), в данных исследованиях содержание высокомодульных волокон это 0,25% от массы вяжущего.

Интенсивное увеличение В/Т (В/Ц) связано с введением в смесь базальтового волокна, наблюдается при содержании портландцемента более 28%.

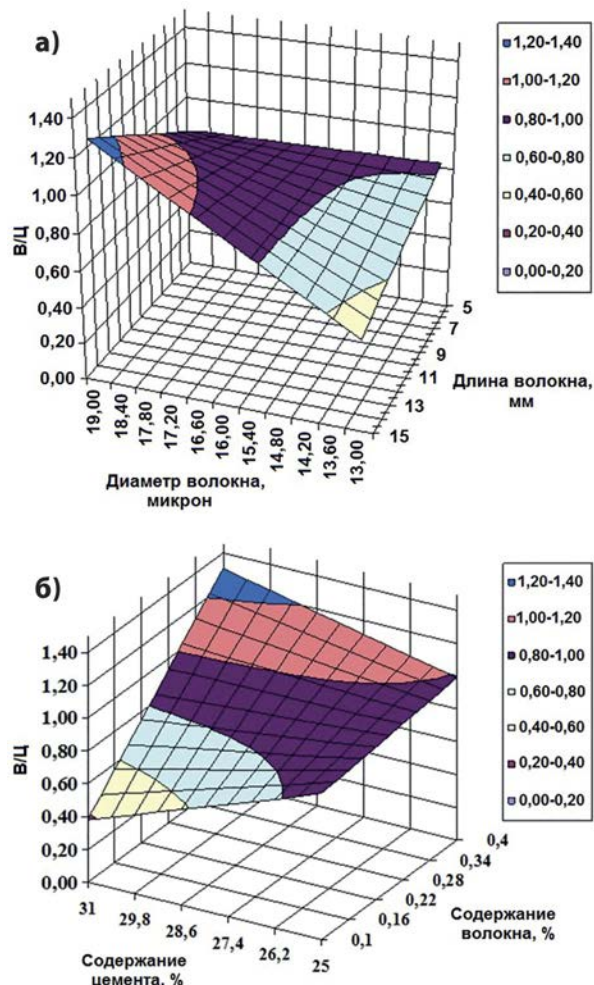


Рис.1. Графики зависимости В/Ц раствора смеси от содержания цемента и содержания базальтового волокна (а), длины и диаметра (б) базальтового волокна

Значительное влияние на В/Т (В/Ц) имеет протяженность и диаметр дискретных волокон. Увеличение длины волокон как высоко, так и низко модульной приводит к увеличению В/Т (В/Ц) цементно или гипсо-песчаного раствора.

Увеличение диаметра волокна в связи с увеличением жесткости волокон приводит к росту сил между частичками трения. А также увеличивается трение между слоями раствора. Значительный прирост показателей В/Т, вследствие увеличения диаметра армирующего компонента, наблюдается при содержании волокон более критической массы.

Композиционные материалы в условиях эксплуатации подвергаются одностороннему действию увлажнения-высыхания и нагрева-охлаждения. Вследствие этого возникают напряжения изгиба, растяжения и сжатия [6], что и вызывает растрескивание покрытия. В ходе исследований установлено, что армирование повышает названные прочностные характеристики (рис.2).



Рис. 2. Микрофотографии образцов после испытаний на изгиб: а) – верхняя грань; б) – нижняя грань

Кроме того, армирование меняет характер разрушения (рис.3). Роль дискретных волокон заключается в том, что они принимают часть нагрузки, препятствуют развитию дислокаций и трещин, смещение структурных блоков.



Рис. 3. Фотография разрушения образцов: а) – армированных; б) – неармированных.

Проведенные исследования [4-5] влияния дисперсного армирования на прочность при растяжении показали свойство органических волокон изменять хрупкий на упруго вязкий характер разрушения матриц на основе минеральных вяжущих, рис. 4.

При полном разрушении матрицы, некоторую нагрузку воспринимают волокна, предотвращая хрупкое разрушение. Кроме того, примерно на 50 % увеличивается предел упругости, и образцы сохраняют упругие свойства. Относительная деформация $\epsilon_{уп}$, армированных образцов, составила $0,23-0,24 \times 10^{-2}$, то есть увеличилась более чем на 60%.

Если сравнить участки кривых 1 и 2, 3 (рис.4) видно, что кривые имеют три выраженных участка – участок пропорциональности, пластической деформации и разрушения [3]. Отличие кривых 2, 3 в том, что низко модульные дискретные волокна способствуют увеличению нагрузки примерно на 25-30 % при этом возрастает прогиб, затем появляются первые трещины и идет разрушение матрицы. Введение армирующих волокон, имеющих более высокий модуль упругости увеличивает участок пропорциональности на 60-70 % и упруго- пластичного более чем в два раза.

Третий участок соответствует полному разрушению неармированной матрицы (кривая 1, рис. 4).

Тогда как армированные матрицы на основе цементных вяжущих веществ после разрушения и увеличения деформации выдерживают некоторую нагрузку. Величина нагрузки несколько ниже, но позволяет работать конструкциям хотя и в аварийном режиме (рис. 5).

Исследование механических характеристик армированных композиционных материалов показывают, что прочность композиций определяется объемной долей компонентов и их модулями [3, 6]:

$$\delta_k = \delta_a \cdot V_A + \delta (1 - V_A) \quad (2)$$

где δ_k, δ_a – пределы прочности композиции и волокна;
 δ_m – напряжения в матрице при деформации разрушения матрицы волокон (матрица пластичная);
 V_a – объемная доля армирующих волокон.

Для создания волокнистой композиции, превосходящей по прочности матрицу и способную к упрочнению необходимо соблюдение неравенства [2,3]:

$$\delta_k = \delta_a \cdot V_A + \delta_i(1 - V_A) \geq \delta_i \quad (3)$$

Объемная доля волокон $V_{в.кр}$, которую необходимо пре- высить для достижения упрочнения матрицы:

$$V_{в.кр} = (\delta_m - \delta_i) / (\delta_b - \delta_i) \quad (4)$$

$(\delta_b - \delta_i)$ – приращение напряжений вследствие дефор- мативного упрочнения матрицы.

Волокна, имеющие длину меньше критической, в про- цессе деформации вытягиваются из матрицы. Напряжение уменьшается от максимальной $\delta_{вмах}$ до нуля, равна $L_{кр}/2$ (рис. 6).

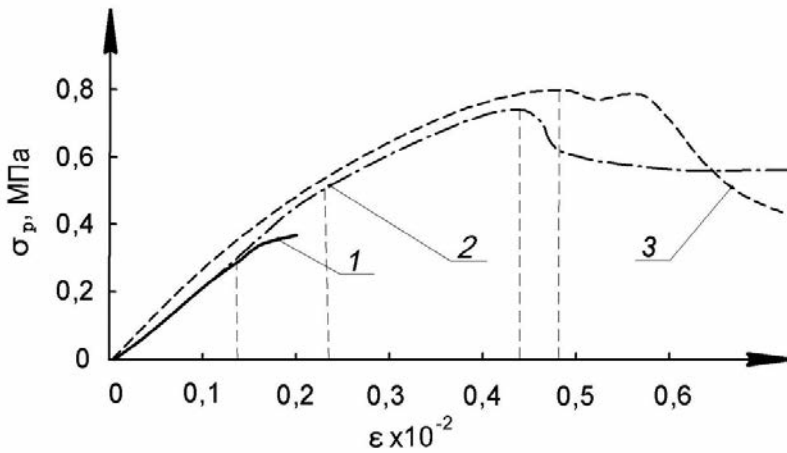


Рис. 4. Относительная деформация матрицы ЦПР-1, при содержании волокон: 1 – 0 %; 2 – 1,25 % (полиамидных); 3 – 1,85 % (полипропиленовых)

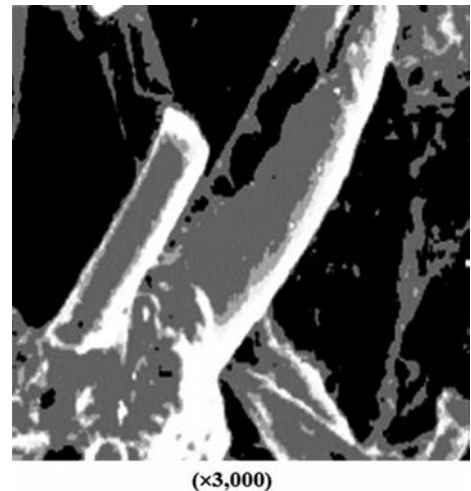


Рис. 5. Микрофотография покрытия ЦПР-1 па после нагружения до напряжений, соответствующих деформации начала разрушения матрицы

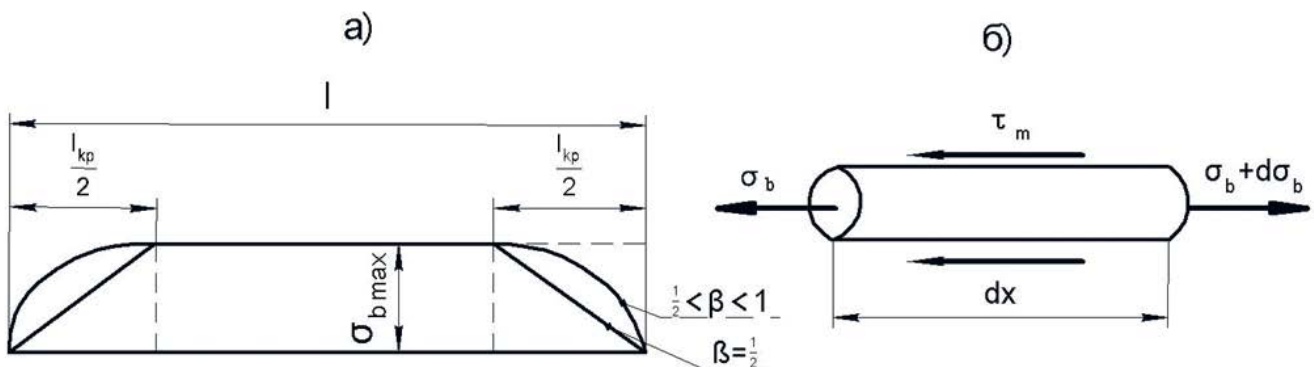


Рис. 6. Схема, для определения длины дискретных волокон: а- эффективный и неэффективный участки длины дискретного волокна; б- элемент волокна в равновесии

Среднее напряжение в волокне δ_b :

$$\delta_b [1 - (1 - \beta) \cdot L_{кр}/L] \quad (5)$$

Предел прочности при растяжении композита, армированного дискретными волокнами:

$$\delta_k [1 - (1 - \beta) \cdot L_{кр}/L] \delta_b \cdot V_b + \delta_m \cdot V_m \quad (6)$$

Напряжение растет по мере удаления от концов волокна при $\beta = 1/2$ составит:

$$\delta_k = (1 - L_{кр}/2L) \delta_b \cdot V_b + \delta_m (1 - V_b) \quad (7)$$

Для достижения эффективного упрочнения матриц объемная доля прерывных волокон, должна быть выше критической $V_{кр.дискрет}$, и ее можно определить из уравнения прочности [10], приняв $\delta_k > \delta_m$:

$$V_{кр.дискрет} = (\delta_m - \delta) / [\delta_b(1 - L_{кр}/2L) - \delta_m] \quad (8)$$

В работах [2,3] предложены механизмы разрушения армированных композитов.

Напряжения в сечении волокна равны:

$$\sigma_s = \pi d \tau x / \pi d^2 / 4 = 4 \tau x / d \quad (9)$$

Длина волокна $x = l_{кр}$ при которой волокно не будет выдергиваться из матрицы, а разрушаться (рис. 13).

$$l_{кр} = \sigma_s d / 4 \tau \quad (10)$$

где σ_s – растягивающие напряжения в волокне, МПа;
 d – диаметр волокна, см;
 τ – касательные напряжения, МПа.

Поверхности раздела представляет собой переходную область, в пределах которой происходит физико-химическое и механическое взаимодействие между компонентами композиционного материала.

В случае активной поверхности прочность адгезионного слоя повышается [4], что обеспечивает передачу механических напряжений от матрицы к волокну, в результате прочность композиционного материала повышается (рис. 7).

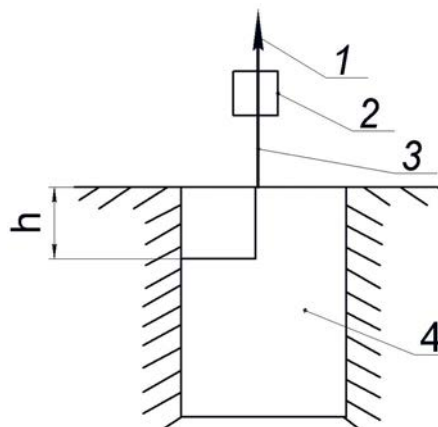


Рис. 7. Схема испытаний для определения прочности контактного слоя:

1 – нагружающее устройство;
2 – зажимы специальные;
3 – волокно;
4 – матрица;
h – глубина заделки кратная 5.

Поверхность раздела в ранние сроки твердения очень пористая и состоит из свободных, частично гидратированных зерен цемента, соприкасающихся с волокнами. На ранних сроках твердения происходит выдергивание волокон из матрицы. С увлечением срока твердения границы раздела и объемы между волокнами заполняются кристаллами (иглами) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и продуктами гидратации цемента. Граница уплотняется и при разрушении образцов количество выдернутых волокон сокращается и увеличивается доля разорванных.

Выводы

Для определения влияния поверхности раздела на морфологию кристаллов, формирования каркаса и структуру затвердевшей смеси, проведено ряд исследований на гипсовых и цементных вяжущих веществах.

Первоначально исследовали формирование структуры в водной среде, затем с добавкой ПАВ. Далее для определения влияния твердой поверхности на процессы гидратации вводили дискретные волокна.

При этом анализ результатов показывает, что кроме армирующего действия волокон, значительную роль играет граница раздела волокно-матрица, активность и величина поверхности.

Литература:

1. Большаков В.И. Повышение трещиностойкости растворов с помощью дисперсных органических волокон / В. И. Большаков, В. Н. Деревянко // Новини науки Придніпров'я. – Дніпропетровськ. – Gaudemus. – 2001. – № 12. – С. 13 – 25.
2. Баженов Ю. М. Модифицированные высококачественные бетоны: научное издание / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 368 с.
3. Бабаев В. А. Реологические свойства цементного теста / В. А. Бабаев. – М.: Стройиздат, 1987. – 87 с.
4. Деревянко В. Н. Оптимизация свойств дисперсно-армированных композиционных материалов / В. Н. Деревянко, Н. В. Кондратьева // Материалы к международному семинару по моделированию и оптимизации композитов. – МОК, посвященному 80-летию В.А.Вознесенского (22-23 апреля 2014 г.). – Одесса: Астропринт. – 2014. – С. 149 – 153.
5. Деревянко В. Н. Высокопрочные ремонтные растворы с базальтовыми волокнами для ремонта трамвайных плит / В. Н. Деревянко, Т. В. Мартыненко, Н. В. Кондратьева // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. – Вып. 74. – Дн-вск: ГВУЗ «ПГАСА». – 2012. – С.388 – 394.
6. Вознесенский В. А. Принятие решений по статистическим моделям / Вознесенский В. А., Ковальчук А. Ф. – М.: Статистика, 1978. – 192 с.