

МОДЕЛИ РАЗРУШЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

УДК 691.342:620.17/18

Низина Татьяна Анатольевна

*Профессор кафедры строительных конструкций ГОУ ВПО «Мордовский
государственный университет имени Н.П.Огарева», г. Саранск,
доктор технических наук*

Селяев Владимир Павлович

*Заведующий кафедрой строительных конструкций ГОУ ВПО «Мордовский
государственный университет имени Н.П.Огарева», г. Саранск,
доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РААСН*

В реальных условиях эксплуатации материал строительных конструкций подвергается комплексному воздействию многочисленных факторов: агрессивных сред, температуры, механических нагрузок и других энергетических воздействий, различные сочетания которых вызывают разнообразные механизмы разрушения. Агрессивные среды, проникая в объем конструктивного элемента, приводят к значительным изменениям его кратковременных и длительных механических характеристик, что вызывает изменение напряженно-деформированного состояния и приводит к значительному снижению несущей способности. Поэтому определяющим критерием пригодности материалов и конструкций для строительства становится их химическая стойкость и долговечность [1].

Большинство существующих методов оценки долговечности КСМ, используемых в настоящее время, носит интегральный характер и не учитывает неравномерность распределения свойств композита по высоте поперечного сечения под действием агрессивных воздействий. Однако данное допущение значительно снижает достоверность выводов о поведении в условиях эксплуатации полимерных композитов. Поэтому для определения деградации ПК необходимо изучить распределение свойств материалов по объему в зависимости от координаты сечения.

Результаты экспериментальных исследований

Экспериментальное исследование влияния агрессивных сред на изменение свойств по высоте поперечного сечения проводилось на полимерных композитах на основе полиэфирной смолы ПН-1, отверждаемой системой из инициатора реакции полимеризации – гидроперекиси изопрופןбензола (гипериза) и ускорителя – 10% раствора нафтената кобальта в стироле (табл.1). Исследуемые материалы экспонировались в воде, 10% растворе H_2SO_4 и 20% растворе $NaOH$.

Таблица 1

Исследуемые составы полиэфирных композитов

Номер состава	Компоненты, масс. час.					
	ПН-1	НК	Г	каолин	графит	ПЦ
1	100	6	4	100	-	-
2	100	6	4	-	75	125

Для определения изменения свойств по сечению могут использоваться различные методы: восстановленной микротвердости, кинетической (невосстановленной) микротвердости, склерометрический и экспресс-метод, основанный на применении конусообразного индентора [3].

Анализ изменения невосстановленной микротвердости по сечению образцов при выдержке в агрессивных средах (рис. 1-3) показал, что наибольшее изменение происходит на поверхности образца, в зоне непосредственного контакта среды с полимерным композитом. Проникая в объем материала, агрессивная среда приводит к неравномерному изменению свойств по сечению образца. Вид и характер изохрон деградации существенным образом зависит от структуры композита, вида агрессивной среды и длительности экспонирования.

Наибольшее изменение свойств по сечению образца происходит при выдержке образцов в 20% растворе $NaOH$ (см. рис. 3). Эта агрессивная среда является химически активной по отношению к полиэфирным композитам. Размеры деградационной зоны в растворе едкого натра значительно больше, чем в воде и растворе серной кислоты. Характерным для воды и 10% раствора H_2SO_4 является наличие двух областей деградации. В первой области микротвердость зависит от координаты точки, во второй она имеет постоянное значение.

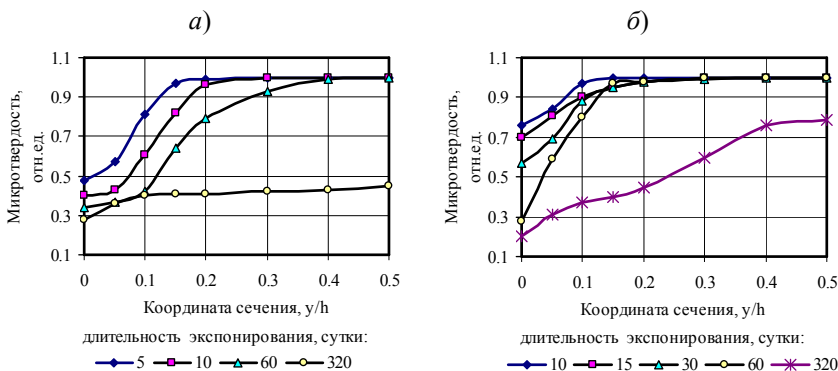


Рис. 1. Изохронны деградации полиэфирных композитов
(а – состав 1, б – состав 2) при выдержке в воде

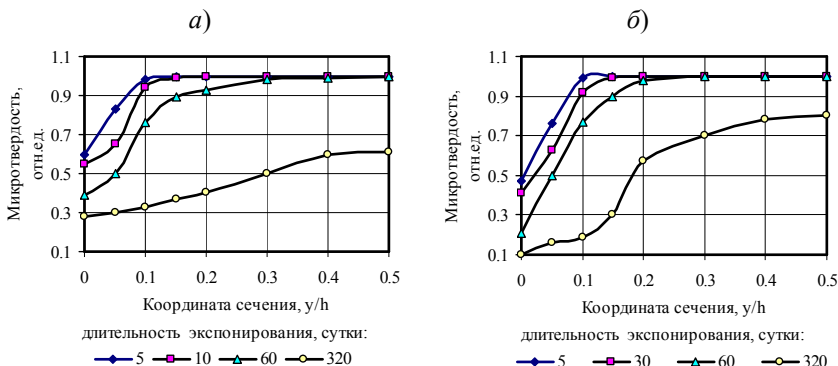


Рис. 2. Изохронны деградации полиэфирных композитов
(а – состав 1, б – состав 2) при выдержке в 10% растворе H_2SO_4

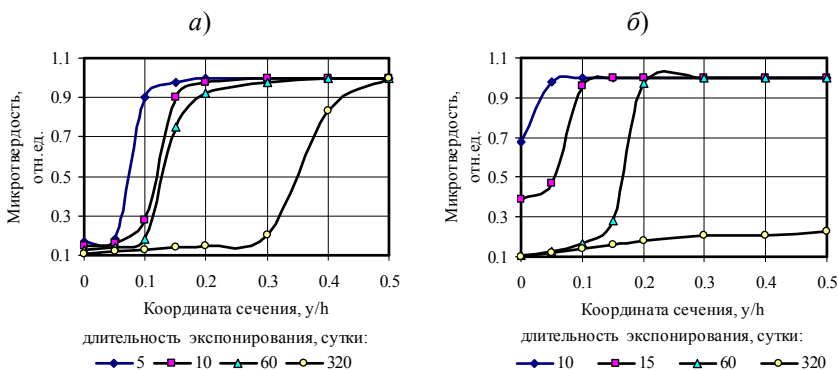


Рис. 3. Изохронны деградации полиэфирных композитов
(а – состав 1, б – состав 2) при выдержке в 20% растворе $NaOH$

Для композита, экспонированного в 20% растворе $NaOH$, можно выделить 3 области: зону резкого снижения микротвердости; область, в которой величина микротвердости зависит от сроков экспонирования и участок с первоначальными значениями микротвердости.

Долговечность строительных конструкций, работающих в условиях действия агрессивных сред, в значительной степени определяется скоростью диффузии химически активных реагентов в объем материала. При работе полимерных композитов в условиях действия агрессивных сред без приложения механических нагрузок изменение несущей способности происходит вследствие проникновения среды в объем композита. В реальных условиях эксплуатации ПКМ, используемые в качестве покрытий, наносимых на железобетонные конструкции, испытывают влияние

не только агрессивных сред, но и различных механических нагрузок. Характер поведения полимерных композитов при этом может значительно меняться в зависимости от вида и уровня прикладываемого напряжения, что существенно сказывается на прочностных и деформационных характеристиках конструкции в целом.

Для изучения влияния уровня длительно действующих механических нагрузок на изменение прочностных характеристик использовались полимерные композиты на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненные мелом со степенями наполнения 0, 20, 50 и 80%. Экспериментальные исследования совместного влияния сжимающих или изгибающих нагрузок и агрессивных сред выполнялись на специально созданных установках. На действие сжимающих нагрузок испытывались образцы-кубики размером $20 \times 20 \times 20$ мм. Исследование композитов при действии изгибающих нагрузок осуществлялось на образцах-балочках размером $20 \times 20 \times 300$ мм. Зона чистого изгиба составляла 80 мм.

Изменение несущей способности, сорбции и распределения свойств по высоте поперечного сечения изучалось при различных комбинациях действия агрессивных сред и механических воздействий. Исследовалось как раздельное влияние агрессивных сред (вода, 5%-й раствор H_2SO_4 и 10% раствор $NaOH$) и механических нагрузок, так и их совместное воздействие на эпоксидные композиты. Уровни прикладываемых нагрузок составляли соответственно 30, 50 и 70% от разрушающей.

Проведенные исследования показали, что под действием воды, 5%-го раствора H_2SO_4 и 10%-го раствора $NaOH$ в начальные сроки экспонирования для всех исследуемых составов наблюдается повышение предела прочности при сжатии, причем время, при котором фиксировалось наибольшее значение прочностных характеристик в зависимости от степени наполнения, меняется в пределах от 30 до 220 суток. В дальнейшем, с увеличением сроков выдержки эпоксидных композитов в условиях действия агрессивных сред, происходит снижение несущей способности. Однако для составов со степенью наполнения мелом 20 и 50% при эксплуатации в воде и 10%-м растворе $NaOH$ это снижение к 500 суткам относительно первоначальной прочности незначительно.

Анализ кривых сорбции эпоксидных композитов в условиях действия агрессивных сред показал, что наибольший прирост массы наблюдается при экспонировании в воде. Для всех исследуемых составов прирост массы к 270 суткам экспонирования не превышает 2%.

При исследовании влияния механических нагрузок и агрессивных сред на изменение несущей способности эпоксидных композитов выявлено, что приложение 30%-й сжимающей нагрузки в условиях действия воды приводит к увеличению несущей способности исследуемых композитов в начальные сроки эксплуатации (рис. 4,а). В то же время при использовании в качестве агрессивной среды 10% раствора едкого натра

наблюдается резкое снижение прочностных характеристик эпоксидных композитов уже в первые дни эксплуатации (рис. 4). Дegradационные функции несущей способности в этом случае имеют вид нисходящих кривых. К 28 суткам экспонирования снижение прочностных характеристик в зависимости от степени наполнения составляет от 14 до 37%. Наилучшей стойкостью в данных условиях обладают ненаполненный состав и состав со степенью наполнения 50%. При действии на композиты 5%-го раствора серной кислоты и сжимающей нагрузки $0,3 \times P_{сж}$ наблюдается небольшое (от 2 до 6%) повышение предела прочности при сжатии до 7 суток эксплуатации для всех исследуемых составов. Дальнейшее увеличение сроков эксплуатации приводит к значительному снижению прочностных характеристик.

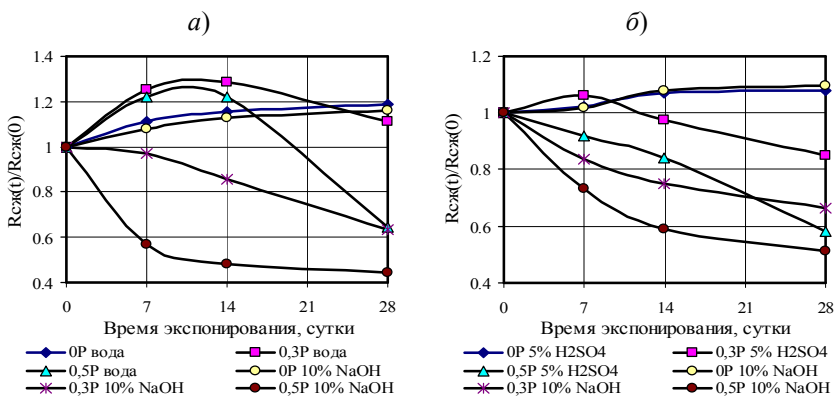


Рис. 4. Дegradационные функции несущей способности эпоксидных композитов (степень наполнения мелом – 20 (а) и 80% (б))

При повышении уровня сжимающей нагрузки до 50% от разрушающей картина изменения несущей способности несколько меняется. Использование в качестве агрессивного фактора воды приводит к повышению предела прочности при сжатии у второго и незначительно у третьего составов в течение первых 14 суток. В дальнейшем происходит снижение прочностных характеристик исследуемых композитов, носящее в зависимости от степени наполнения различный характер. Так, к 28 суткам эксплуатации несущая способность у состава с 50%-й степенью наполнения снижается на 3%, а у композита с 80%-й степенью наполнения на 26%. При совместном влиянии сжимающей нагрузки $0,5 \times P_{сж}$ и 10% раствора H_2SO_4 происходит монотонное снижение прочностных характеристик, наиболее ярко проявляющееся (рис. 4, б) для четвертого состава (35% от первоначальной прочности). Наибольшей стойкостью также обладает третий состав с 50%-й степенью наполнения, что, очевидно, объ-

яняется оптимальным соотношением матрица – наполнитель. Снижение его несущей способности к 28 суткам составляет 14%. Еще более значительное снижение прочности происходит при действии на эпоксидные композиты 50%-й механической нагрузки и 10%-го раствора $NaOH$. Наиболее подверженными указанному агрессивному воздействию оказались второй и четвертый составы. Уменьшение несущей способности для этих композитов уже к 28 суткам составило соответственно 56 и 48%, а для третьего состава всего 22%.

Приложение к эпоксидным композитам сжимающей нагрузки, составляющей 70% от разрушающей, приводит к разрушению образцов. Ненаполненный состав и состав с 80%-й степенью наполнения теряют способность сопротивляться внешним воздействиям уже в первые минуты эксперимента. Срок работоспособности для второго и третьего составов больше, но также ограничен несколькими сутками. Поэтому приложение нагрузок, составляющих 70% и более, в реальных условиях эксплуатации является недопустимым. Экспериментальные исследования по изучению сорбции эпоксидных композитов показали, что приложение сжимающей нагрузки приводит к значительному снижению скорости проникновения агрессивных сред в объем композита (рис. 5).

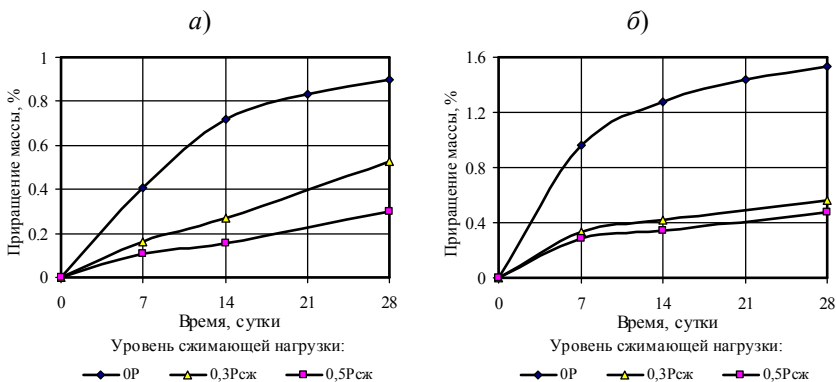


Рис. 5. Приращение массы эпоксидных композитов
(степень наполнения мелом – 0 (а) и 50% (б))
при воздействии сжимающих нагрузок и воды

Известно, что в процессе проникновения агрессивной среды в объем материала происходит изменение свойств по сечению образца. Кроме того, как показали экспериментальные исследования, эффект неравномерного распределения свойств по высоте поперечного сечения проявляется также для композитов, работающих в условиях действия механических нагрузок без влияния агрессивных сред. По изохронам деградации,

представленным на рис. 6, можно судить об изменении структуры эпоксидных композитов, наполненных мелом, под действием различных комбинаций внешних воздействий.

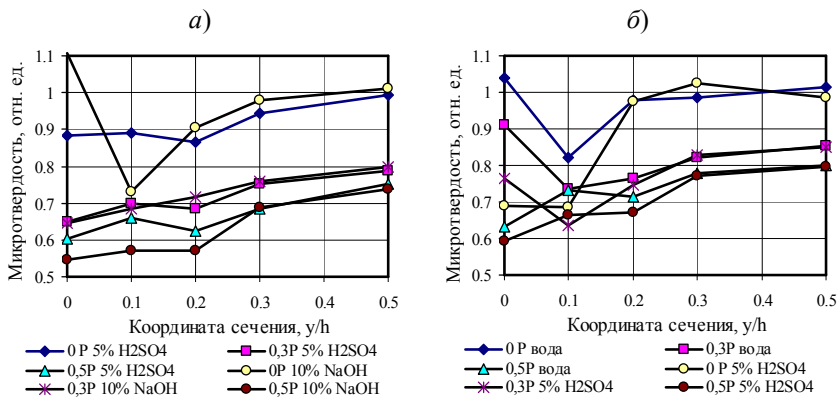


Рис. 6. Изохроны деградации эпоксидных композитов (степень наполнения мелом 0 (а) и 80% (б)) при воздействии сжимающих нагрузок и агрессивных сред

Полученные результаты показали (см. рис. 6), что вид и уровень прикладываемого напряжения также оказывают существенное влияние на изменение упруго-прочностных характеристик в зависимости от координаты сечения. Неравномерное распределение свойств наблюдается как в условиях совместного действия агрессивных сред и механических нагрузок, так и при приложении только сжимающих усилий. Приложение к эпоксидному композиту в течение 7 суток сжимающей нагрузки, составляющей 30% от разрушающей, приводит к уплотнению структуры материала и уменьшению объема пор. В то же время даже при этой нагрузке происходит снижение микротвердости по объему композита, что связано с накоплением дефектов и микрповреждений (см. рис. 6). Совместное влияние 30%-й сжимающей нагрузки и агрессивных сред ведет к изменению повреждаемости поверхностных слоев исследуемых композитов. Для внутренних слоев, не подвергшихся влиянию агрессивной среды, распределение свойств по высоте поперечного сечения носит такой же характер, как и для образцов, работающих под действием только сжимающей нагрузки (см. рис. 6). При увеличении сжимающей нагрузки до 50% от разрушающей, у композитов происходит снижение микротвердости по сечению материала (рис. 7,а). После снятия образцов из-под нагрузки $0,5 \times P_{сж}$ даже невооруженным глазом хорошо видны трещины и дефекты. Наибольшему разрушающему воздействию подвергаются наружные слои (см. рис. 6).

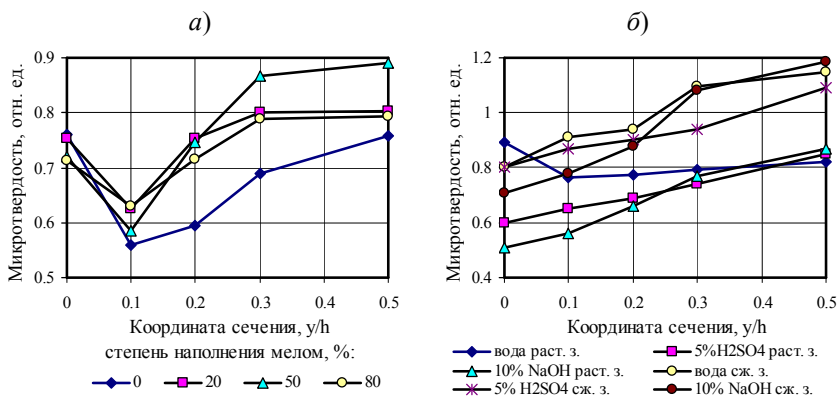


Рис. 7. Изохроны деградации эпоксидных композитов при воздействии 50%-х сжимающих (а) и изгибающих (б) нагрузок и агрессивных сред (степень наполнения мелом 20% (б))

Как показали многочисленные исследования, картина распределения свойств материала по высоте поперечного сечения не ограничивается простым суммированием агрессивных воздействий, а зависит от совместного влияния внешних факторов. Причем под действием агрессивных сред и механических нагрузок может происходить как ухудшение упруго-прочностных характеристик полимерных композитов, так и их временное повышение. Увеличение значений микротвердости наблюдается при действии на исследуемые композиты сжимающих нагрузок небольшого уровня (до 30÷40% от разрушающей) в течение непродолжительных промежутков времени, что объясняется уплотнением структуры материала. Повышение микротвердости нередко наблюдается в сжатой зоне изгибаемых элементов (рис. 7,б).

Теоретические модели деградации композиционных строительных материалов

Многолетними исследованиями процессов взаимодействия КМ с агрессивными средами, проведенными в Мордовском государственном университете под руководством В.П. Селяева [1-14], установлено, что для теоретического описания процессов деформирования и разрушения, оценки химического сопротивления композитов можно разработать единую модель деградации, параметры которой можно определить по физико-механическим характеристикам.

При построении теории сопротивления КМ действию агрессивных сред исходят из следующих предположений: в процессе эксплуатации в композитах возникает комплекс явлений и реакций физико-химического

взаимодействия материала с окружающей средой; под действием среды происходит изменение (как правило, ухудшение) свойств; процесс деградации завершается разрушением структуры материала; длительность развития процессов деградации и разрушения зависит от многих факторов (агрессивной среды, структурной однородности композита, природы структурообразующих компонентов материала, напряженно-деформированного состояния композита и т.д.).

Долговечность строительных конструкций зависит, прежде всего, от сопротивления строительных материалов действию агрессивных сред. КМ в процессе эксплуатации подвергаются воздействию разнообразных сред, которые можно разделить на два вида – физически и химически активные. Длительное действие агрессивных сред на композиты сопровождается ухудшением (деградацией) структуры и свойств материала. При этом возможны следующие типы взаимодействия: набухание, пластифицирование или охрупчивание композита, растворение структурообразующих компонентов, химическая деструкция, приводящая к изменению химической структуры материала. При химической деструкции композита в материале протекает ряд процессов, которые могут проявляться в разрушении структуры, образовании растворимых компонентов, вымываемых из материала, накоплении продуктов взаимодействия, образовании новых связей и упрочнении материала.

Взаимодействие КМ с агрессивной средой определяется двумя процессами: переносом агрессивной среды в объем материала и химическим взаимодействием реакционно-способных компонентов среды и композита. В зависимости от соотношения скоростей этих двух процессов деградация композитов может протекать в одной из трех областей: внешней диффузионно-кинетической, внутренней кинетической и внутренней диффузионно-кинетической областях. Для первой области скорость диффузии V_1 агрессивной среды в композит меньше скорости химической деструкции V_2 , и разрушение материала происходит в поверхностном слое. Размер этого слоя практически не меняется во времени, а потеря работоспособности полимербетонных элементов происходит из-за уменьшения площади поперечного сечения по мере продвижения реакционной зоны (гетерогенная деградация).

Внутренняя кинетическая область характерна для процессов, в которых скорость диффузии среды больше скорости химической реакции. Этот случай характерен для гидрофильных, пористых материалов, например, деградация пористых бетонов и растворов. Образец насыщается агрессивной средой полностью, и деструкции практически одновременно подвергается весь объем материала (гомогенная деградация).

Наиболее сложный случай протекания процессов во внутренней диффузионно-кинетической области реализуется, когда скорость химиче-

ской реакции соизмерима со скоростью диффузии. Реакционная зона, в которой происходит деструкция, увеличивается во времени. Для этого случая установлено, что, помимо константы скорости химической реакции, времени взаимодействия и равновесной концентрации среды, долговечность зависит от коэффициента диффузии и размеров поперечного сечения элемента (диффузионная деградация).

В зависимости от того, какой процесс является основным, выделяют три типичных механизма деградации: гетерогенный, гомогенный, диффузионный. Возможен случай, когда одновременно реализуются различные механизмы деградации (комбинированная деградация).

Особое место занимает случай, когда в процессе взаимодействия агрессивной среды и реакционно-способных компонентов материала образуются новые нерастворимые соединения, которые накапливаются в порах материала, уплотняют структуру и препятствуют прониканию жидкости в глубь материала. При этом возможно временное упрочнение композита (особый вид деградации).

Химическое реагирование среды и полимербетона происходит по местам реакционно-способных групп связующих и наполнителей. Скорость распада химических связей под действием агрессивной среды определяется из решения следующего уравнения

$$V_2 = \frac{\partial c}{\partial t} = -k \cdot C_c^n \cdot C_n^m, \quad (1)$$

где C_c и C_n – концентрация агрессивной среды и реакционно-способных связей в композите.

Если предположить, что в уравнении (1) $n = m = 1$ и перенос агрессивной среды обеспечивает концентрацию C_c на одном уровне, то, решая уравнение (1) относительно C_n , можно определить изменение во времени концентрации реакционно-способных связей в композите:

$$C_n = C_{n0} \cdot \exp\{-k \cdot c \cdot t\}. \quad (2)$$

Предполагая, что работоспособная площадь A_n связей в композите пропорциональна их концентрации C_n , можно записать:

$$A_n = A_0 \cdot \exp\{-k \cdot c \cdot t\}. \quad (3)$$

Так как упруго-прочностные характеристики материала E_n также находятся в пропорциональной зависимости от содержания рабочих связей в единице объема, по аналогии с формулой (3) можно записать:

$$E_n = E_0 \cdot \exp\{-k \cdot c \cdot t\}. \quad (4)$$

Формулы (3) и (4) дают возможность описать во времени изменение рабочей площади поперечного сечения и модуля упругости композита в зависимости от химической активности K и концентрации агрессивной среды C .

Распределение концентрации среды по объему композита можно найти из решения уравнения

$$v_1 = \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Уравнение (5) является предельным случаем, соответствующим очень малым концентрациям диффундирующего вещества. Из анализа экспериментальных данных следует, что концентрация агрессивной среды при диффузионном переносе в композите не превышает 5%, поэтому процесс переноса можно описать с достаточной степенью точности уравнением (5).

При исследовании химической стойкости строительных материалов традиционными способами обычно определяют изменение несущей способности композитов под действием различных факторов во времени. Итогом подобных достаточно длительных и трудоемких исследований является множество кривых, как правило, не отражающих сущность происходящих в материале процессов.

Для оценки долговечности строительных материалов целесообразно применять функции деградации, выражающие изменение во времени несущей способности или жесткости. Каждому механизму деградации соответствуют определенные модели деградации. Общий вид деградационной функции можно представить выражением

$$D = B(t) / B(0) = f(t, T, \sigma, c, h, \alpha, a), \quad (6)$$

где t – время;

T – температура;

σ – напряжение;

c – концентрация агрессивной среды;

h – геометрическая характеристика;

α и a – параметры деградации [1].

Для элементов конструкций, работающих на осевое сжатие или растяжение, деградационные функции жесткости и несущей способности определяются по формулам:

$$D(W_c) = \iint_{F(t)} E(t, y, x) dx dy / \iint_{F(0)} E(t_0, y, x) dx dy; \quad (7)$$

$$D(N_p) = \iint_{F(t)} \varepsilon(t, x, y) E(t, y, x) dx dy / \iint_{F(0)} \varepsilon(t_0, x, y) E(t_0, y, x) dx dy ; \quad (8)$$

$$D(N) = \iint_{F(t)} \sigma(t, y, x) dx dy / \iint_{F(0)} \sigma(t_0, y, x) dx dy . \quad (9)$$

Для изгибаемых элементов деградационные функции жесткости и несущей способности имеют вид

$$D(W_{и}) = \iint_{F(t)} E(t, y, x) y^2 dx dy / \iint_{F(0)} E(t_0, y, x) y^2 dx dy ; \quad (10)$$

$$D(M_p) = \iint_{F(t)} \varepsilon(t, x, y) E(t, y, x) y dx dy / \iint_{F(0)} \varepsilon(t_0, x, y) E(t_0, y, x) y dx dy ; \quad (11)$$

$$D(M) = \iint_{F(t)} \sigma(t, y, x) y dx dy / \iint_{F(0)} \sigma(t_0, y, x) y dx dy . \quad (12)$$

Вид деградационной функции выбирают, исходя из характера распределения агрессивной среды, напряжений по площади поперечного сечения и учитывая связь между различными деградационными функциями:

$$D(N) = f\{D(W)\}; \quad D(M) = f\{D(N)\}; \quad D(M) = f\{D(W)\}. \quad (13)$$

Экспериментальные исследования поведения строительных материалов под действием различных факторов показали, что характер изменения свойств в зависимости от координаты сечения существенно меняется от структуры композита, вида агрессивных сред, уровня прикладываемого напряжения, температуры и т. д. Однако несмотря на многообразие происходящих процессов, можно выделить основные типы деградации и представить их в виде феноменологических моделей. Феноменологические модели, представляющие собой эпюры модуля упругости или прочности по высоте поперечного сечения, в зависимости от вида изохрон деградации могут быть линейными и нелинейными, симметричными и несимметричными. В линейных моделях деградации положение изохрон характеризуется двумя параметрами a и α , где a – ордината фронта деструкции, характеризующая скорость деградации под действием напряжений и агрессивной среды; α – характеристика механизма деградации, определяемая как угол наклона прямолинейной изохроны к оси абсцисс (рис. 8,а). Если угол α равен нулю, то наблюдается деградация гетерогенного типа, применяемая для материалов, скорость взаимодействия которых с агрессивной средой значительно выше скорости ее переноса в объем элемента (рис. 8,б). Если угол α равен $\pi/2$, то деградация происходит по гомогенному механизму и характеризуется большой скоростью насыщения материала агрессивной средой и малой скоростью химического взаимодействия (рис. 8,в).

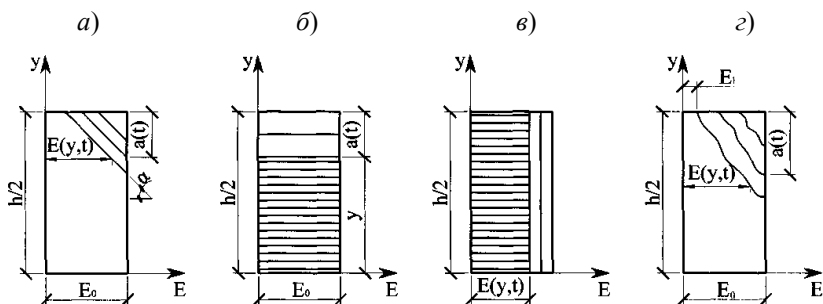


Рис. 8. Феноменологические модели деградации

Если скорость насыщения соизмерима со скоростью химических взаимодействий, то наблюдается диффузионный тип деградации и угол α изменяется в пределах от 0 до $\pi/2$ (рис. 8,г). Для описания деградации КСМ по диффузионному механизму могут использоваться модели, представленные на рис. 9. Модель, представленная на рис. 9,в, является наиболее общей. Эта модель применима для материалов, у которых на изохроне деградации можно выделить 3 области. В первой области изучаемая характеристика постоянна и равна минимальному значению, во второй – линейно увеличивается с ростом глубины. В третьей области свойства материала остаются первоначальными. Подобные модели целесообразно использовать для описания распределения свойств по высоте поперечного сечения материалов, свойства которых под действием агрессивных факторов не повышаются. Приведенные выше экспериментальные исследования, выполненные на полиэфирных композитах, показали, что отмеченные феноменологические модели хорошо описывают экспериментальные данные. Расширение области и объемов исследований привело к необходимости получения новых моделей, которые бы учитывали не только деградационные процессы, но и повышение упруго-прочностных характеристик в определенных условиях эксплуатации. Увеличение свойств по высоте поперечного сечения полимерных композитов наблюдается, например, при действии небольших сжимающих, а иногда и изгибающих нагрузок (см. выше) в течение непродолжительного промежутка времени, при эксплуатации эпоксидных композитов в условиях действия растворов серной кислоты и т.д. Эффекты позитивной коррозии наблюдаются при взаимодействии агрессивных сред с цементным камнем тяжелого бетона [14].

Для описания деградации цементных композитов в кислых растворах малой концентрации в работе [14] предлагается модель, представленная на рис. 10,а, отражающая позитивный эффект взаимодействия материала с агрессивной средой. Она применима для материалов, у которых на изохроне деградации можно выделить 3 зоны: 1 – деструкции; 2 – позитивной коррозии; 3 – латентной деградации.

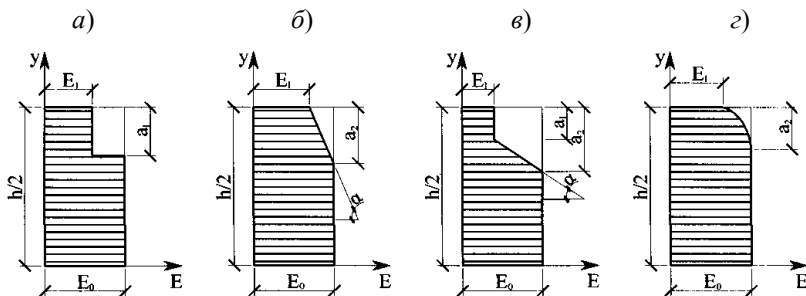


Рис. 9. Феноменологические модели деградации

В некоторых случаях под действием агрессивных сред происходит изменение не только прочностных характеристик, но и уменьшение размеров поперечного сечения строительных материалов. Для этих случаев можно предложить использовать феноменологическую модель, показанную на рис. 10,б.

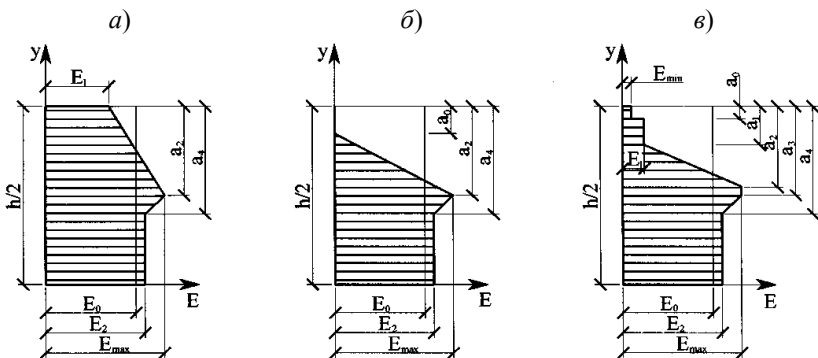


Рис. 10. Феноменологические модели деградации

Все представленные модели отражают частный случай деградации строительных материалов в определенных условиях эксплуатации. Для наиболее полного описания распределения свойств композитов по высоте поперечного сечения может использоваться обобщенная феноменологическая модель (рис. 10,в). В процессе эксплуатации конструкции в условиях действия агрессивных сред обычно удобнее в качестве параметров деградации использовать глубину диффузионного слоя a и изменение свойств на поверхности элемента σ , H , E . Если в качестве упругопрочностной характеристики принять модуль упругости, то с учетом модели, представленной на рис. 10,в, деградационная функция жесткости

элемента прямоугольного сечения с размерами $b \times h$ при сжатии определяется выражением:

$$D(W_c) = \frac{W_c(t)}{W_0(t)} = 2 \int_0^{h/2} E(y) \cdot bdy / (E_0 \cdot b \cdot h) \quad (14)$$

Интегрируя (14), получаем:

$$D(W_c) = \frac{E_2}{E_1} - \frac{E_1}{E_o} \cdot \left(\frac{2 \cdot a_o - a_1 - a_2}{h} \right) - \frac{E_2}{E_o} \cdot \left(\frac{a_3 + a_4}{h} \right) + \\ + 2 \cdot \frac{E_{\min}}{E_o} \cdot \frac{a_o}{h} - \frac{E_{\max}}{E_o} \cdot \left(\frac{a_1 + a_2 - a_3 - a_4}{h} \right) \quad (15)$$

Если $a_0 = 0$, $a_1 = a_2 = a_3 = a_4$, $E_{\max} = E_2 = E_0$, то получаем ступенчатую модель (рис. 9, а), деградиционная функция которой имеет вид

$$D(W_c) = 1 - 2 \cdot \frac{a_1}{h} \cdot \left(1 - \frac{E_1}{E_0} \right). \quad (16)$$

Принимая $a_0 = a_1 = 0$, $a_2 = a_3 = a_4$, $E_{\max} = E_2 = E_0$, получаем линейную модель, представленную на рис. 9 (б). Деградиционная функция для этой модели имеет вид

$$D(W_c) = 1 - \frac{a_2}{h} \cdot \left(1 - \frac{E_1}{E_0} \right). \quad (17)$$

Если $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a_o$, $E_{\max} = E_1 = E_2 = E_0$ и $E_{\min} = 0$, то имеем модель гетерогенной деградации (рис. 8, б):

$$D(W_c) = 1 - 2 \cdot \frac{a_0}{h} \quad (18)$$

Модель гомогенной деградации (рис. 8, в) также является частным случаем обобщенной модели, так как при $a_0 = 0$, $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = h/2$ и $E_{\max} = E_2 = E_1$:

$$D(W_c) = E_t / E_0. \quad (19)$$

Деградиционная функция при использовании модели, отражающей позитивный эффект взаимодействия материала с агрессивной средой (рис. 10, а) имеет вид:

$$D(W_c) = \frac{E_2 \cdot (h - a_2 - a_4) + E_1 \cdot a_4 + E_{\max} \cdot a_4}{E_0 \cdot h}. \quad (20)$$

Функции деградации дают возможность описать изменение несущей способности при сжатии, изгибе, растяжении и жесткости конструктивного элемента или изделия во времени. Переменными во времени являются параметры a_i и E_i , входящие в деградационные функции. Функции деградации учитывают влияние на долговечность размеров поперечного сечения, вида напряженно-деформированного состояния.

Функции деградации могут быть выражены через одну базовую деградационную функцию, определение которой наиболее доступно и достоверно. Параметры деградации a_i и E_i могут определяться экспериментально или теоретически.

Очевидно, что вид функциональной зависимости параметров деградации от времени можно определить теоретически путем решения уравнений (1) и (5). Если осуществляется диффузионный перенос жидкости, то функциональная зависимость параметра a от времени t из решения уравнений (1) будет определяться по формуле:

$$a = k(\xi) \cdot \sqrt{D \cdot t}, \quad (21)$$

где $k(\xi)$ – коэффициент, учитывающий фиксируемую границу деградированной области;

ξ – относительный уровень деградации, определяемый по формуле

$$\frac{(\omega_i - \omega_0)}{(\omega_{\max} - \omega_0)};$$

ω – показатель уровня поврежденности структуры.

Значения $k(\xi)$ можно определить по графику, приведенному в работе [1].

В случае установившегося диффузионного процесса, когда $\partial c / \partial t = 0$, выравнивание градиента концентрации агрессивной среды будет обусловлено химическим взаимодействием и описываться уравнением

$$D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = k \cdot (C_i - C_0)^{m_i}. \quad (22)$$

Из решения этого уравнения при $m_i \neq 1$ координата a определяется по формуле

$$a = \sqrt{\frac{D \cdot (m_i + 1)}{2k} \cdot C_0^{1-m_i} \frac{2}{1-m_i}}. \quad (23)$$

Если $m_i = 1$, то из решения уравнения (22) получаем

$$a = \sqrt{\frac{D}{k}} \cdot \ln \frac{\omega_a - \omega_0}{\omega_{\max} - \omega_0}. \quad (24)$$

При фазовом переносе агрессивной среды функциональная зависимость параметра a от t определяется через коэффициент фильтрации по формуле

$$a = k_{\phi} \cdot k_{\omega} \cdot t, \quad (25)$$

где k_{ω} – поправочный коэффициент, учитывающий уровень деградации; в первом приближении можно принять $k_{\omega} = 1$.

Второй параметр деградации α как функцию времени можно определить из решения уравнений (2). С учетом формул (3) и (4) параметр a будет равен

$$\alpha = \gamma \cdot \exp\{-k \cdot c \cdot t\}. \quad (26)$$

Параметр α можно определить по формуле, полученной из анализа перколяционной модели деградации [8]:

$$\alpha = 1 - \omega_0 \cdot u(t) \cdot t^b, \quad (27)$$

где ω_0 и b – параметры структуры материала; ω_0 – определяет уровень дефектности структуры;

b – параметр, который имеет значения: $b > 1$ для стареющих элементов; $b < 1$ для элементов со скрытыми дефектами;

$u(t)$ – уровень энергетического воздействия.

Экспериментальными исследованиями изменения механических характеристик материала по площади поперечного сечения образцов доказано, что для определения координаты фронта деградированной зоны в плотных материалах, наиболее приемлема формула (21); для пористых материалов – формула (25). Анализ данных, представленных в научной литературе, показал, что параметр a известен как глубинный показатель коррозии материала и для его определения предлагаются функции, по виду близкие к формулам (21) и (25).

Второй параметр α по физической сущности в предельном случае близок к коэффициенту химической стойкости и для описания его изменения во времени можно применить как формулу (26), так и формулу (27). Экспериментальными исследованиями подтверждена возможность их применения [8].

Показатель нелинейности β можно определить только с помощью экспериментальных исследований. Сравнительный анализ моделей деградации с изохронами разного вида показал, что для практических расчетов возможно применение упрощенных моделей деградации, в которых показатель β находится с учетом экспериментальных исследований.

В общем виде функцию деградации несущей способности сжатого элемента можно описать в виде

$$D(W_c) = 1 - \beta \cdot (1 - \gamma) \cdot \frac{a}{h}, \quad (28)$$

где γ – параметр, равный изменению значений упруго-прочностных характеристик верхних слоев материала при действии агрессивных факторов;

h – высота поперечного сечения образца.

Параметр нелинейности β будет равен 2, если изохрона деградации имеет ступенчатый вид; $\beta = 1$, если изохрона имеет вид прямой; изохрона будет выпуклой при $\beta < 1$ и вогнутой при $1 < \beta < 2$.

Метод деградационных функций позволяет учесть влияние свойств материала, формы и размеров поперечного сечения изделия, механизма взаимодействия материала с агрессивной средой на изменение несущей способности, жесткости, трещиностойкости, долговечности элементов конструкций, эксплуатируемых в различных условиях. Для получения выражения деградационной функции необходимо знать границы области деградации поперечного сечения в заданный момент времени (скорость проникновения агрессивной среды в объем материала), законы изменения модуля деформации в пределах этой области и в поперечных слоях материала.

Изложенные выше положения метода оценки долговечности полимерных КМ легли в основу методики [15], утвержденной Госстроем России и рекомендованной для оценки долговечности химически стойких композиционных материалов. Методика распространяется на все виды химически стойких композитов с дисперсным наполнителем и устанавливает метод оценки долговечности при воздействии на них жидких агрессивных сред.

Разработанная методика может быть использована при проведении испытаний на долговечность, устойчивость к химическому воздействию, сертификационных и периодических лабораторных испытаниях, а также при оценке долговечности строительных конструкций в натурных условиях на строительных объектах.

Библиографический список

1. Соломатов В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
2. Уткина В.Н. Количественные методы оценки химического сопротивления полимербетонов: Дис. ... канд. техн. наук. – Саратов, 1991. – 256 С.

3. Низина Т.А. Количественные методы оценки долговечности полимерных композиций в жидких агрессивных средах : Дис. ... канд. техн. наук. – Саратов, 1994. – 226 С.
4. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих / Т.А. Низина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 С.
5. Низина Т.А. Экспериментально-теоретические основы прогнозирования и повышения долговечности защитно-декоративных покрытий : Дис. ... д-ра техн. наук. – Пенза, 2007. – 408 С.
6. Селяев В.П. Развитие деградации в эпоксидных композиционных материалах под действием механических нагрузок и агрессивных сред / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Современные проблемы строительного материаловедения: Материалы академ. чтений раасн. – Воронеж, 1999. – С. 415–418.
7. Селяев В.П. Долговечность эпоксидных композиций в жидких агрессивных средах / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Защитные Композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия: Материалы I междунар. науч.-практ. конф. – СПб, 2001. – С. 39–41.
8. Селяев В.П. Химическое сопротивление и долговечность строительных материалов, изделий, конструкций: Учеб. Пособие / В.П. Селяев, Т.А. Низина, В.Н. Уткина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 48 С.
9. Соломатов В.И. Химическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова. – М.: Раасн, 2001. – 284 С.
10. Селяев В.П. Расчет Долговечности железобетонных изгибаемых элементов, работающих в жидких агрессивных средах / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, Т.А. Низина // Долговечность строительных материалов и конструкций: Материалы науч.-практ. конф. – Саранск, 2000. – С. 7–14.
11. Селяев В.П. Перспективы использования метода деградационных функций для оценки долговечности строительных конструкций / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Архитектурно-строительное материаловедение на рубеже веков: Материалы междунар. интернет-конф. – Белгород, 2002. – С. 174–176.
12. Селяев В.П. Модели деградации строительных композиционных материалов / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Предотвращение аварий зданий и сооружений: Межвуз. сб. науч. работ. – Магнитогорск, 2002. – С. 192–201.
13. Селяев В.П. Методика оценки долговечности строительных материалов и конструкций методом деградационных функций / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: Материалы IV междунар. науч.-техн. конф.: В 4 ч. / Волггасу. – Волгоград, 2005. – Ч.2. – С. 125–130.

14. Ошкина Л.М. Химическое сопротивление наполненных цементных композитов при совместном действии сжимающих напряжений и жидких агрессивных сред: Дис. ... канд. техн. наук. – Пенза, 1998. – 289 С.
15. Селяев В.П. Методика оценки долговечности химически стойких бетонов методом деградационных функций / В.П. Селяев, Т.А. Низина, И.Н. Нагорняк. – М., 2003. – 12 С.