

Michał Antoni Glinicki

MECHANIZMY KRUCHOŚCI I TRWAŁOŚĆ
KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH
Z WŁÓKNAMI SZKLANYMI

(PRACA HABILITACYJNA)

11/1999



P. 269

W A R S Z A W A 1 9 9 9

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 20 sierpnia 1999 r.

recenzent - Prof. dr hab. Janusz Kasperkiewicz



56 526

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN
BIBLIOTEKA
02-106 Warszawa, ul. Pawińskiego 5B
Tel. 22-826-74-10



Pr a c a h a b i l i t a c y j n a

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 100 egz. Ark. wyd. 13,50 Ark. druk. 16,85
Oddano do drukarni we wrześniu 1999r.

ATOS Poligrafia-Reklama, W-wa, ul. Jana Kazimierza 35/37

MECHANIZMY KRUCHOŚCI I TRWAŁOŚĆ KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH Z WŁÓKNAMI SZKLANYMI

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych kruchości i wytrzymałości kompozytów cementowych z włóknami szklanymi (w skrócie: GRC), określanych standardowymi miarami odporności na pękanie przy zginaniu i wytrzymałości na uderzenie, oraz metody doświadczalne służące do poznawania tych właściwości. Celem pracy było poznanie związków między składnikami tych kompozytów oraz ich kruchością, a także stabilnością wytrzymałości i odporności na pękanie w czasie, co interpretowano jako trwałość.

Zasadniczy wysiłek badawczy został skierowany na uzyskanie nowych danych doświadczalnych o kompozycjach matryc GRC, sprawdzenie kruchości kompozytów i ich trwałości oraz wyjaśnienie mechanizmów zjawisk obserwowanych w skali makro przy wyzyskaniu wyników badań mikrostrukturalnych. Aby to osiągnąć niezbędne było, obok wykorzystania metod standardowych, opracowanie oryginalnych metod charakteryzowania właściwości kompozytów z włóknami szklanymi.

Zakres badań doświadczalnych obejmował kompozyty o matrycach z cementu portlandzkiego, modyfikowanych dodatkami pucolanowymi oraz żywicznymi, z mikrozbrojeniem w postaci włókien ze szkła cyrkonowego. Dodatki wysokoreaktywnego metakaolinu, diatomitu oraz pyłu krzemionkowego stosowano jako zastąpienie części cementu w spoiwie kompozytu, do 50% masy. Jako dodatek żywiczny stosowano dyspersję wodną kopolimeru akrylu, używaną także wraz z dodatkami pucolanowymi. Efekty rodzaju włókien analizowano przede wszystkim w zakresie zmiennej liczby włókien elementarnych w pasmach. Badaniom poddano 44 kompozycje materiałowe, wykonane w technologii wylewania oraz natryskiwania.

W pracy zaprezentowane są wyniki badania odporności na pękanie przy zginaniu oraz wytrzymałości na uderzenie próbek GRC poddanych przyspieszonemu starzeniu, odpowiadającemu w przybliżeniu 30-letnim oddziaływaniom klimatycznym. Analiza wyników dotyczyła przede wszystkim wpływu dodatków pucolanowych, a także emulsji akrylu i rodzaju włókien na standardowe miary odporności na pękanie przy zginaniu, takie jak energia pękania, wskaźniki odporności na pękanie oraz

odkształcalność graniczna. Wyniki wytrzymałości na uderzenie uzyskano przy użyciu metody badania opracowanej przez autora. Przedstawiono też uzupełniające wyniki własnych badań wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz modułu sprężystości kompozytów GRC.

Badania mikrostruktury kompozytów GRC objęły badania składu fazowego matrycy metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz obserwacje mikrostruktury obszarów styku włókien z zaczynem przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej połączonej z mikroanalizą rentgenowską. Zaprezentowano oryginalne wyniki efektów dodatków pucolanowych oraz emulsji akrylu, a także omówiono korelacje z wynikami badań w skali makro.

Przedstawiono nową metodę badania przyczepności włókien szklanych do matrycy cementowych, polegającą na wypychaniu włókien elementarnych z matrycy (push-out) przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego. Omówiono uzyskane wyniki ilościowe dotyczące wpływu dodatków pucolanowych i procesu starzenia na przyczepność włókien do matrycy. Do interpretacji wyników wykorzystano teorie zaproponowane wcześniej w odniesieniu do kompozytów o matrycach ceramicznych.

Przeanalizowano adekwatność znanych modeli kompozytów z kruchą matrycą do obliczania odkształcalności granicznej GRC. Przedstawiono też propozycję sposobu wyznaczania odkształcalności granicznej przy użyciu zależności obejmujących w sposób jawny składniki i parametry mikrostruktury, sformułowanych na podstawie spostrzeżeń doświadczalnych. Sposób określania odkształcalności granicznej można zastosować do projektowania i optymalizacji tych materiałów, aby racjonalnie wykorzystywać potencjał mikrobrojenia w postaci włókien szklanych.

Stwierdzono, że zapewnienie wysokiej odporności na pękanie GRC, rozumianej w sensie energii pęknięcia kompozytu, jego wskaźników odporności na pękanie oraz odkształcalności granicznej przy zginaniu, wymaga celowego kształtowania właściwości strefy styku włókien z matrycą. Współpraca włókien z matrycą realizuje się przede wszystkim poprzez siły tarcia, pojawiające się po odspojeniu, uwarunkowane geometrycznymi nierównościami powierzchni poślizgu oraz siłami docisku. Występowanie różnych mechanizmów zniszczenia GRC, polegających na zrywaniu włókien lub ich wyciąganiu z matrycy oraz w postaci zniszczenia mieszanego (tzw. teleskopowego), wiąże się z pojawieniem się w zaczynie wokół włókien fazy uwodnionych krzemianów wapniowych o różnym stosunku molowym Si/Ca oraz kryształów portlandytu.

Zwiększenie odporności na pękanie GRC można uzyskać poprzez kontrolowane zmniejszenie przyczepności włókien do matrycy. Osiąga się to przez zastosowanie wysokoreaktywnych dodatków pucolanowych zastępujących część cementu, lecz pozbawionych twardych ziarn o średnicach mniejszych niż przeciętna odległość między włóknami elementarnymi w pasmach. Podobny efekt otrzymuje się przy zastosowaniu dodatku żywicznego w postaci emulsji akrylowej, który można użyć jednocześnie z dodatkiem wysokoreaktywnego metakaolinu.

SPIS TREŚCI

	strona
1. Przedmiot, cel i zakres pracy	9
2. Technologia kompozytów cementowych z włóknami szklanymi	15
2.1 Rodzaje i cechy fizyczne włókien	15
2.2 Rodzaje matryc cementowych	18
2.3 Produkcja i zastosowanie	19
2.4 Technologiczne możliwości podwyższenia trwałości	22
2.5 Publikacje cytowane	22
3. Metody badań kruchości i odporności na pękanie	25
3.1 Miary odporności na pękanie i kruchości	25
3.2 Odporność na pękanie przy zginaniu	31
3.2.1 Uwagi o metodach badań opisanych w literaturze technicznej	31
3.2.2 Zastosowana metodyka badań	32
3.2.2.1 Próbki formowane metodą natryskiwania	32
3.2.2.2 Próbki formowane metodą wylewania	33
3.2.2.3 Interpretacja wyników pomiarów	35
3.3 Wytrzymałość na uderzenie	37
3.3.1 Metody badań opisane w literaturze technicznej	37
3.3.2 Stosowana metodyka badań	38
3.4 Moduł sprężystości	43
3.5 Publikacje cytowane	44
4. Metody badania trwałości	49
4.1 Metody naturalne	49
4.2 Metody przyspieszone	50
4.3 Porównanie metod	54
4.4 Publikacje cytowane	59
5. Badania kruchości i wytrzymałości kompozytów	61
5.1 Odporność na pękanie przy zginaniu	61
5.1.1 Stan wiedzy	61
5.1.2 Zakres parametrów materiałowych	63
5.1.2.1 Zasady kształtowania składu GRC	63
5.1.2.2 Właściwości fizyko-chemiczne składników matrycy	65
5.1.2.3 Właściwości włókien szklanych	70
5.1.3 Wpływ dodatków pucolanowych na energię pękania	72
5.1.4 Łączny wpływ dodatków pucolanowych i organicznych na energię pękania	81
5.1.5 Wpływ rodzaju włókien szklanych na energię pękania	84
5.1.6 Wpływ modyfikacji matrycy i rodzaju włókien na wskaźniki odporności na pękanie	92
5.1.7 Wnioski	98
5.2 Odkształcalność graniczna	99
5.2.1 Stan wiedzy	99
5.2.2 Wpływ dodatków pucolanowych	101

5.2.3	Łączny wpływ dodatków pucolanowych i organicznych	104
5.2.4	Wpływ rodzaju włókien szklanych i zawartości włókien	106
5.2.5	Wnioski	109
5.3	Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu	110
5.3.1	Stan wiedzy	110
5.3.2	Wpływ dodatków pucolanowych	111
5.3.3	Łączny wpływ dodatków pucolanowych i emulsji akrylowej	114
5.3.4	Wpływ rodzaju włókien szklanych i zawartości włókien	115
5.3.5	Porównanie f_{tg} z granicą proporcjonalności f_{cr}	117
5.3.6	Wnioski	117
5.4	Moduł sprężystości GRC	118
5.4.1	Stan wiedzy	118
5.4.2	Wpływ składu kompozytów i przyspieszonego starzenia	119
5.4.3	Wnioski	128
5.5	Wytrzymałość na uderzenie	129
5.5.1	Stan wiedzy	129
5.5.2	Wpływ modyfikacji matrycy oraz przyspieszonego starzenia	130
5.5.3	Wnioski	137
5.6	Podsumowanie	138
5.7	Publikacje cytowane	139
6.	Strukturalne aspekty starzenia kompozytów	145
6.1	Stan wiedzy o starzeniu GRC	145
6.2	Wpływ dodatków mineralnych i organicznych na mikrostrukturę kompozytów	149
6.2.1	Analiza składu fazowego matryc kompozytów	149
6.2.2	Mikroskopowa analiza struktury kompozytów	154
6.3	Podsumowanie i wnioski	166
6.4	Publikacje cytowane	169
7.	Analiza współpracy włókien z matrycą	172
7.1	Stan wiedzy	172
7.2	Zakres badań współpracy włókien z matrycą	177
7.2.1	Metodyka badań "push-out"	177
7.2.2	Zakres i realizacja badań	179
7.3	Analiza mikrofotografii SEM	180
7.4	Wpływ dodatków pucolanowych i starzenia na przyczepność	184
7.5	Interpretacja wyników pomiarów przyczepności	194
7.5.1	Interpretacja wg modelu Marshalla-Olivera	194
7.5.2	Interpretacja wg modelu Keransa-Parthasarathy	197
7.5.3	Interpretacja parametru τ	202
7.6	Podsumowanie i wnioski	207
7.7	Publikacje cytowane	208
8.	Modelowanie odkształcalności granicznej kompozytów GRC przy zginaniu	211
8.1	O celowości analizy odkształcalności granicznej	211
8.2	Stan wiedzy	212

8.3 Ocena przydatności modeli teoretycznych	217
8.3.1 Model ACK	217
8.3.2 Model Ohno-Hannanta	218
8.3.3 Model Tjiptobroto	219
8.4 Propozycja sposobu wyznaczenia odkształcalności granicznej GRC	221
8.5 Podsumowanie i wnioski	230
8.6 Publikacje cytowane	230
9. Wnioski końcowe	232

ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1	Właściwości fizyko-chemiczne składników kompozytów	235
Załącznik 2	Skład kompozytów GRC	242
Załącznik 3	Zestawienie wyników badań na zginanie próbek GRC	248
Załącznik 4	Mikrografografie przełomów próbek GRC w mikroskopie skaningowym oraz wyniki analizy rentgenowskiej EDX	261
English Summary		269

PODZIĘKOWANIA

Prezentowane wyniki badań są rezultatem prac zapoczątkowanych w 1992 roku we Francji, w Ecole des Mines de Saint Etienne, przy współpracy z Centre de Recherche de Pont-à-Mousson, podczas pobytu naukowego fundowanego w ramach programu TEMBRA przez Region Rodańsko-Alpejski. Moim opiekunem naukowym był wówczas Prof. Alain Vautrin. Prace badawcze były kontynuowane w Pracowni Pól Odkształceń IPPT PAN, przy czym znaczną część badań wykonano w ramach Projektów KBN Nr 0700409101 oraz Nr. 7 TO7E 065 10, kierowanych przez Prof. Andrzeja M. Brandta. Badania przyczepności włókien do matrycy przy wykorzystaniu metody "push-out" przeprowadzono w EMPA Thun, w Szwajcarii, przy współpracy Dr Jolanty Janczak-Rush. Analizy termiczne DTA/DTG oraz rentgenograficzne XRD przeprowadzone zostały w IMMB w Opolu w ramach współpracy IMMB-IPPT PAN, dzięki uprzejmości Dr Krystyny Rajczyk. Analizę mikroskopową struktur kompozytów przy wykorzystaniu mikroanalizatorów rentgenowskich przeprowadzono w AGH w Krakowie, przy współpracy Mgr Barbary Trybalskiej oraz na Uniwersytecie Paul-Sabatier/INSA w Tuluzie dzięki współpracy z grupą kierowaną przez Prof. J.P. Olliviera. Wszystkim wymienionym osobom pragnę złożyć serdeczne podziękowania.

Pragnę również serdecznie podziękować Zarządowi Fundacji Rozwoju Nauki w Zakresie Inżynierii Lądowej im. A. i Z. Wasiutyńskich, za 12-miesięczne stypendium umożliwiające dokończenie rozprawy.

Michał A. Glinicki

Wykaz ważniejszych oznaczeń

- d - ugięcie zginanego elementu próbnego
- d_f - średnica włókna
- E_f - moduł sprężystości włókna
- E_k - moduł sprężystości kompozytu
- E_d - dynamiczny moduł sprężystości kompozytu
- f_{cr} - granica proporcjonalności przy zginaniu
- f_{zg} - wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu
- f_{ft} - wytrzymałość włókien na rozciąganie
- F - siła nacisku na włókno przy wypychaniu z matrycy
- G_I - krytyczna wartość energii pęknięcia w strefie styku włókien z matrycą
- I_5, I_{10}, I_{30} - wskaźniki odporności na pęknięcie przy zginaniu według normy ASTM 1018
- ITI - wskaźnik odporności na uderzenie
- l_z - długość zakotwienia włókna w matrycy
- m_{mk} - masa metakaolinu wysokoreaktywnego
- m_{da} - masa diatomitu
- N_{fi} - liczba włókien elementarnych w pasmach
- r_f - promień włókna
- u - przemieszczenie obciążonego końca włókna
- V_f - zawartość objętościowa włókien
- W_f - energia pęknięcia przy zginaniu, określona wielkością pola powierzchni pod wykresem obciążenia w funkcji ugięcia, do odciętej odpowiadającej 40% wartości maksymalnej obciążenia
- W_{fu} - energia pęknięcia przy zginaniu, określona wielkością pola powierzchni pod wykresem obciążenia w funkcji ugięcia do punktu maksymalnego obciążenia
- W_i - wytrzymałość na uderzenie (energia absorbowana przy uderzeniu)
- ϵ_u - odkształcalność graniczna przy zginaniu
- Γ_i - energia powierzchniowa pęknięcia (odspojenia) na jednostkę powierzchni kontaktu przy ścinaniu - pęknięcie wg modelu II, (ang. mode II fracture)
- μ - współczynnik tarcia pomiędzy włóknem i matrycą cementową
- τ - naprężenie tarcia między włóknem i matrycą wg modelu Marshalla-Olivera
- τ_m - maksymalne naprężenie przyczepności (przyczepność)
- τ_f - naprężenie tarcia między włóknem i matrycą

I. Przedmiot, cel i zakres pracy

Przedmiotem pracy są właściwości mechaniczne kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, takie jak standardowe miary odporności na pękanie przy zginaniu i wytrzymałość na uderzenie, a także metody doświadczalne służące poznawaniu tych właściwości.

Kompozyty o matrycach cementowych stanowią bardzo ważną grupę materiałów budowlanych, wśród których wyodrębnia się grupa kompozytów wzmacnianych włóknami (fibrobetony), stosowanych już powszechnie nie tylko w krajach wysoko rozwiniętych. Pod ogólną nazwą fibrobetonów kryją się kompozyty o matrycach z betonów lub zapraw cementowych, w których rozmieszczono zbrojenie rozproszone w postaci włókien z rozmaitych materiałów. Pod względem zakresu wykorzystania w budownictwie na czołowym miejscu znajdują się fibrobetony z włóknami stalowymi (tzw. drutobeton). Do niedawna powszechnie stosowanym kompozytem cementowym był azbestocement, używany przede wszystkim na pokrycia dachowe i elementy ścian budynków. Z uwagi na jednoznacznie stwierdzone negatywne skutki zdrowotne stosowania włókien azbestowych, w niektórych krajach europejskich, od ubiegłego roku również w Polsce, zatrzymano produkcję azbestocementu. Stosowane są natomiast technologie tzw. bezazbestowe, opracowane z myślą o zastąpieniu włókien azbestowych w nieznacznie tylko zmienionym procesie produkcyjnym, tj. procesie wykorzystującym istniejącą infrastrukturę produkcyjną (maszyny formujące typu Hatschka). Równocześnie pojawiły się zupełnie nowe technologie produkcji, odbiegające radykalnie od koncepcji formowania kompozytów na tzw. maszynach sitowych. Należą do nich m.in. technologie kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, zwanych od angielskiego skrótu przyjętego w piśmiennictwie technicznym kompozytami GRC (*ang. glass-fibre reinforced cement/concrete*). Choć prace badawcze na temat właściwości mechanicznych tych kompozytów rozpoczęto już w latach 60-tych, problem zapewnienia stabilności ich właściwości w czasie nadal stanowi przedmiot badań doświadczalnych i teoretycznych.

Racjonalne stosowanie materiałów kompozytowych w budownictwie wymaga identyfikacji ich cech mechanicznych i charakterystyk trwałości. Konieczne jest to ze względu na niezawodność i zachowanie bezpieczeństwa. Stąd dużego znaczenia nabierają badania zachowania się tych materiałów w długim okresie czasu. Analizując trwałość kompozytów cementowych z włóknami szklanymi zwraca się uwagę na procesy korozyjne zachodzące przede wszystkim we włóknach szklanych i w strefie kontaktu włókien z matrycą. Przy analizie trwałości materiału, kompozyty z matrycą cementową traktować można jako materiały dwuskładnikowe lub trójskładnikowe. Różnice między tymi dwoma

ujęciami wynikają z traktowania zaprawy cementowej albo jako jednorodnej matrycy kompozytu włóknistego, albo jako układu złożonego z matrycy w postaci zaczynu cementowego i inkluzji w postaci ziaren piasku. Podstawowe znaczenie mają jednak zagadnienia trwałości włókien szklanych i stabilności właściwości kompozytów uwarunkowanych obecnością włókien. Wynika to z silnie korozyjnego oddziaływania alkalicznego środowiska zaczynu cementowego na włókna ze szkła E (oznaczenie pochodzi od pierwszych zastosowań w elektrotechnice), które były pierwowzorem mikrozbrojenia włóknistego w omawianych kompozytach. Stosowane badania trwałości mają więc na celu określenie odporności włókien szklanych na korozję alkaliczną, w zależności od składu szkła i ewentualnej preparacji powierzchniowej włókien. Z drugiej strony badania trwałości mają na celu sprawdzenie długotrwałych właściwości mechanicznych kompozytów w zależności od ich składu i technologii wykonania.

Z uwagi na ekonomiczne i ekologiczne aspekty wytwarzania i stosowania materiałów kompozytowych w budownictwie niezbędne jest uzyskanie danych do optymalizacji procesów produkcyjnych, poznanie związków między składnikami kompozytów i właściwościami użytkowymi wyrobów z tych kompozytów, zarówno doraźnych jak też w całym przewidywanym okresie użytkowania. Wśród właściwości o znaczeniu podstawowym należy wyróżnić właściwości wytrzymałościowe, które decydują o przydatności funkcjonalnej, jak też w dużym stopniu o przydatności estetycznej. Zarysowania powierzchni, pęknięcia na wskroś czy inne uszkodzenia materiałów betonopodobnych, będące konsekwencją ich małej wytrzymałości na rozciąganie i kruchości, mogą powodować zarówno obniżenie zdolności przenoszenia obciążeń, umożliwiać przenikanie wilgoci, jak i deprecjonować je ze względów estetycznych. Ponieważ zakres zastosowań kompozytów cementowych z włóknami szklanymi obejmuje m.in. elementy budowlane o charakterze dekoracyjnym, ten ostatni aspekt ma istotne znaczenie.

Skłonność do kruchego pęknięcia materiałów, nazywana w tej pracy kruchością, negatywnie wpływa na bezpieczeństwo ich używania, co ogranicza zakres ich zastosowań. Z powyższych powodów celowe jest ograniczanie kruchości tych materiałów poprzez efektywne wykorzystanie zbrojenia włóknistego. Konieczne w tym celu jest pogłębianie wiedzy na temat wpływu włókien i innych składników kompozytu na kruchość w całym przewidywanym okresie użytkowania materiału. W zagadnieniach mechaniki materiałów betonopodobnych pojęcie kruchości nie jest jednoznacznie zdefiniowane i brak jednoznacznej miary ilościowej powszechnie akceptowanej. Dlatego stosuje się rozmaite miary umowne, wprowadzone na podstawie zaleceń normalizacyjnych, w postaci miar odporności na (kruche) pęknięcie, przeciwstawianej kruchości. Należą do nich w szczególności miara

energii absorbowanej przez element próbny przy zniszczeniu, miara odkształcalności granicznej lub miara wytrzymałości na uderzenie. Dotychczasowe prace badawcze dotyczące właściwości kompozytów cementowych z włóknami szklanymi koncentrowały się przede wszystkim na zagadnieniach wytrzymałości. Dzięki wynalezieniu kompozycja szkła o podwyższonej odporności na działanie alkaliów (*ang. AR, alkali-resistant*), zniknęła groźba gwałtownej utraty wytrzymałości na rozciąganie, rejestrowanej w przypadku stosowania zwykłych włókien szklanych. W wysokoalkalicznym środowisku zaczynu cementowego włókna ze szkła E ulegały bowiem szybkiej korozji, co wiązało się z utratą właściwości mechanicznych uzyskanych dzięki wprowadzeniu mikrobrojenia. Pomimo stosowania włókien ze szkła cyrkonowego AR badania trwałości wykazały pewien spadek wytrzymałości na rozciąganie z upływem czasu, przy jednoczesnym dramatycznym wzroście kruchości GRC, mierzonym spadkiem wytrzymałości na uderzenie. Z wyjątkiem prac badawczych podjętych w ostatnich paru latach, sposób charakteryzowania kruchości GRC był raczej przybliżony, utrudniający porównywanie wyników uzyskanych w różnych laboratoriach. Także efektywność zabiegów technologicznych, zmierzających do zahamowania wzrostu kruchości z upływem czasu, była niedostateczna w wypadku stosowania spoiw z cementów portlandzkich.

Celem pracy jest poznanie związków między składnikami kompozytów GRC oraz ich kruchością (odpornością tych kompozytów na pęknięcie), a także stabilnością właściwości w czasie, interpretowaną jako trwałość. Jest to niezbędne do racjonalnego stosowania takich kompozytów w budownictwie. Zasadniczą uwagę zwrócono na rolę prac eksperymentalnych w opisywanej dziedzinie, bowiem mają one podstawowe znaczenie wobec złożoności zjawisk pęknięcia materiałów o niejednorodnej strukturze. W analizie związków między składnikami i właściwościami kompozytu główną rolę odgrywa mikrostruktura, której zmiany zachodzące w czasie decydują o trwałości. Zastosowanie pojęcia mikrostruktury w kontekście GRC nie ogranicza się do zaczynu cementowego, ale dotyczy przede wszystkim obszarów kontaktu włókien z zaczynem, wraz z obszarami wewnątrz pasm włókien elementarnych. Wynika to ze specyfiki tych materiałów, w których zbrojenie rozproszone wprowadza się w postaci pasm cienkich włókien elementarnych o średnicach około kilkunastu mikronów. Współpraca włókien z matrycą, która realizuje się poprzez zjawiska fizyczne i chemiczne w obszarach kontaktowych, zasadniczo wpływa na właściwości materiałów kompozytowych w ogóle, natomiast w przypadku GRC stanowi także klucz do zrozumienia zjawisk wzrostu kruchości w czasie. Dlatego poznanie zjawisk zachodzących na styku włókien i matrycy, w szczególności mechanizmów zniszczenia w zależności od mikrostruktury zaczynu, stanowi cel badań podstawowych, zorientowanych jednocześnie na uzyskanie zależności przydatnych praktycznie do projektowania

materiałów. Do projektowania i optymalizacji kompozytów niezbędne są dane doświadczalne i zależności analityczne ujmujące w sposób jawny parametry mikrostruktury GRC i parametry wytrzymałościowe, a w rozpatrywanym przypadku parametry kruchości materiału w funkcji warunków środowiskowych.

Poznanie właściwości materiałów kompozytowych wymaga na ogół zastosowania kilku poziomów obserwacji, adekwatnych do skali w jakiej występują analizowane zjawiska. Specyfika mikrobrojenia kompozytów w postaci włókien szklanych o średnicach około kilkunastu mikronów, implikuje konieczność odpowiedniego dostosowania metod poznawania ich właściwości w skali mikro. Chodzi tu o identyfikację przyczepności włókien do matrycy cementowej na poziomie pojedynczych włókien (elementarnych). Znane metody oceny tej przyczepności poprzez badania wyciągania pasm włókien nie pozwalają bowiem na rozróżnienie mechanizmów zniszczenia teleskopowego, i wiążą się z trudnościami interpretacyjnymi z uwagi na brak dobrego określenia obwodu pasma włókien. Istnieją znaczne trudności techniczne realizacji tzw. badania pull-out na elementarnych włóknach szklanych. Opracowanie metody badań przyczepności w skali mikro oraz sposobu interpretacji wyników, aby zidentyfikować istotne parametry obserwowanych zjawisk stanowi więc poważne wyzwanie.

Poza rozdziałem wstępnym dalsza część pracy została podzielona na 8 rozdziałów.

W Rozdziale 2 przedstawiono w skrócie podstawy technologii kompozytów GRC. Podano zasadnicze składniki tych kompozytów, omawiając wymagania stawiane w odniesieniu do matryc i włókien. Skrótową historię rozwoju technologii kompozytów przedstawiono z uwzględnieniem rodzajów matryc i włókien, wspominając o technologicznych możliwościach podwyższania trwałości materiałów. Stosowane technologie wytwarzania GRC opisano wraz ze wskazaniem ich przydatności do zastosowań w budownictwie.

Rozdział 3 poświęcono miarom kruchości i odporności na pękanie, stosowanym w odniesieniu do kompozytów cementowych z włóknami; są to miary względne (wskaźniki odporności na pękanie) oraz bezwzględne (energia pęknięcia, odkształcalność graniczna przy zginaniu). Omówiono metody doświadczalne służące do ich wyznaczania, stosowane w badaniach opisanych w literaturze technicznej oraz w badaniach przeprowadzonych przez autora, zwracając uwagę na niepewności pomiarowe związane z określaniem ugięć oraz na problemy metodyczne w badaniach wytrzymałości na uderzenie. Omówiona jest oryginalna, opracowana przez autora metoda badania wytrzymałości na uderzenie, wraz ze sposobem interpretacji pomiarów, zastosowana do próbek kompozytów z włóknami szklanymi.

Rozdział 4 dotyczy standardowych metod doświadczalnych badania trwałości kompozytów cementowych z włóknami szklanymi. Omówiono wyniki znanych, wieloletnich badań starzenia

naturalnego w rozmaitych warunkach klimatycznych. Przyspieszone badania trwałości obejmują zagadnienia wytrzymałości pasm włókien w zaczynie cementowym oraz wytrzymałości próbek GRC poddanych oddziaływaniu środowiska przyspieszającego korozję. Przedyskutowano korelację wyników badań przyspieszonych i badań starzenia naturalnego.

Rozdział 5 poświęcony został prezentacji oryginalnych wyników własnych, badania odporności na pękanie przy zginaniu i wytrzymałości na uderzenie próbek GRC oraz trwałości, w kontekście stanu wiedzy i techniki. Zakres przeprowadzonych badań objął przede wszystkim efekty modyfikacji matrycy dodatkami pucolanowymi i żywicznymi, a w mniejszym stopniu efekty rodzaju i zawartości włókien. Zbadano 44 różne kompozycje materiałowe o intencjonalnie zróżnicowanym składzie. Właściwości mechaniczne kompozytów określano na próbkach poddawanych procesowi przyspieszonego starzenia, a także na próbkach przed starzeniem. Przedstawiono oryginalne wyniki własnych badań wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz modułu sprężystości kompozytów GRC, kładąc zasadniczy nacisk na efekty wywołane procesem przyspieszonego starzenia.

W Rozdziale 6, obok prezentacji stanu wiedzy na temat strukturalnych aspektów starzenia kompozytów GRC, przedstawiono wyniki badań wpływu dodatków pucolanowych i organicznych na mikrostrukturę obszarów kontaktu włókien z zaczynem oraz na skład fazowy matrycy. Oryginalne wyniki własne uzyskano przy wykorzystaniu metod mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską. Zidentyfikowano elementarne mechanizmy zniszczenia GRC oraz ich związki z mikrostrukturą zaczynu w otoczeniu włókien.

W Rozdziale 7 przedstawiono oryginalną metodę badania przyczepności włókien szklanych do matrycy cementowej w skali mikro, polegającą na wypychaniu oddzielnych włókien z matrycy (*ang. push-out*) przy jednoczesnej obserwacji z pomocą mikroskopu skaningowego. Omówiono uzyskane wyniki ilościowe dotyczące wpływu dodatków pucolanowych i starzenia na zmiany przyczepności włókien do matrycy. Do interpretacji wyników wykorzystano teorie proponowane wcześniej dla kompozytów o matrycach ceramicznych, weryfikując ich przydatność do opisu zagadnień współpracy włókien szklanych z matrycami cementowymi.

W Rozdziale 8 przeanalizowano przydatność znanych modeli kompozytów z kruchą matrycą do obliczania odkształcalności granicznej GRC. Przedstawiono też propozycję predykcji odkształcalności granicznej przy zginaniu kompozytu przy użyciu zależności ujmujących w sposób jawny proporcje składników i parametry mikrostruktury. Propozycję tą sformułowano na podstawie spostrzeżeń doświadczalnych z poprzednich rozdziałów.

Rozdział 9 zawiera wnioski końcowe, podsumowujące wyniki z poprzedzających rozdziałów.

Na końcu pracy zamieszczono cztery załączniki, z których pierwszy wyszczególnia właściwości fizykochemiczne materiałów stosowanych w badaniach. Dane te, obejmujące także informacje dostarczane przez producentów, stanowią niezbędne dopełnienie informacji w zakresie omawianych w pracy badań doświadczalnych. W Załączniku 2 przedstawiono konkretne składniki i ich proporcje stosowane do wykonania kompozytów GRC objętych programem badań autora, natomiast w Załączniku 3 podano tabelaryczne zestawienia liczbowe wyników badań zginania próbek GRC. Załącznik 4 zawiera fragmenty wyników badań mikrostrukturalnych, w postaci mikrofotografii przelomów próbek, a także przykłady wyników analizy rentgenowskiej, omawionych w Rozdziale 6.

Fragmenty uzyskanych rezultatów były już częściowo opublikowane. Prezentowana praca zawiera obok kompletnych danych doświadczalnych ich pogłębioną interpretację i syntezę wszystkich wyników. Udało się uzyskać nowe dane o kompozycjach matryc GRC, sprawdzić ich odporność na kruche pękanie, wytrzymałość i trwałość. Zidentyfikowano związki między elementarnymi mechanizmami zniszczenia i mikrostrukturą matrycy, a także wykazano ich wpływ na makroskopowe właściwości kompozytów. Istotne osiągnięcie pracy stanowi wyjaśnienie obserwowanych zjawisk w skali makro przy wykorzystaniu wyników badań mikrostrukturalnych. W tym celu niezbędne było, obok wykorzystania metod standardowych, opracowanie oryginalnych metod charakteryzowania właściwości kompozytów z włóknami szklanymi.

2. Technologia kompozytów cementowych z włóknami szklanymi

2.1 Rodzaje i cechy fizyczne włókien

Kompozyty cementowe z włóknami szklanymi, zwane kompozytami GRC (*ang. Glassfibre Reinforced Cement Concrete*), otrzymuje się w wyniku dodania cienkich włókien szklanych do matryc z zapraw cementowych. Do tej samej grupy kompozytów należą fibrobetony z włóknami szklanymi, których matrycę stanowi beton cementowy. Obecność kruszywa grubego w betonie, w odróżnieniu od zaprawy, istotnie ogranicza możliwość rozmieszczenia mikrobrojenia włóknistego. Dlatego określenie fibrobeton dotyczy na ogół kompozytów o wyraźnie niższej zawartości mikrobrojenia włóknistego, które nie są objęte zakresem tej pracy.

Podstawowymi materiałami wyjściowymi przy wykonywaniu kompozytów GRC są:

- cement - najczęściej cement portlandzki zwykły lub szybkosprawy,
- piasek - drobny piasek kwarcowy, najczęściej frakcji od 0,15 mm do 1 mm,
- woda - zwykła woda wodociągowa, spełniająca normowe wymagania wody zarobowej do betonu,
- tekstylne włókna szklane o podwyższonej odporności na działanie alkaliów,
- domieszki i dodatki zależnie od potrzeb: plastyfikatory, superplastyfikatory, domieszki przyspieszające, dodatki żywiczne, dodatki mineralne, pigmenty.

Typowe wagowe proporcje materiałów wyjściowych określa stosunek masy piasku do cementu: co najmniej 0,25, a najczęściej 0,5-1,0, oraz zawartość włókien szklanych alkaliopornych 2%-6% w stosunku do masy kompozytu.

Jako mikrobrojenie kompozytów GRC stosuje się włókna ze szkła o podwyższonej odporności na alkaliczne środowisko zaczynu cementowego. Znanym sposobem uzyskania niezbędnej odporności szkła na działanie alkaliów jest dodatek tlenku cyrkonu (ZrO_2), do podstawowego składu surowców, w ilości do 20%. Skład chemiczny wybranych rodzajów szkła cyrkonowego, zwanego czasami alkaliopornym (*ang. alkali-resistant, AR*), podano w Tabelcy 2.1 [2.1]-[2.2]. Pierwszy patent na kompozycję szkła alkaliopornego uzyskał A.J. Majumdar [2.3], później opracowano liczne rozwiązania zagraniczne, np. [2.4] i krajowe [2.5].

Włókna szklane tekstylne produkuje się w zależności od przeznaczenia ze szkła różnego rodzaju. W przeważającej ilości wytwarzane są włókna ze szkła oznaczone literą E, która pochodzi od ich pierwszego zastosowania w elektrotechnice [2.6]. Ten typ włókien ze szkła zwany jest bezalkalicznym, gdyż zawiera poniżej 1% związków $K_2O + Na_2O$. W Tabelcy 2.2 podano skład chemiczny szkła E oraz kilku wybranych rodzajów szkła o niskiej zawartości cyrkonu [2.7]-[2.8]. Próby

stosowania włókien ze szkła E w matrycach cementowych podejmowane były już w latach 60-tych [2.9] i kontynuowane są nawet do dziś, np. [2.10]. Niezależnie od stosowania rozmaitych dodatkowych zabiegów technologicznych, korozja alkaliczna szkła bezcyrkonowego w zaczynie cementowym przebiega bardzo szybko. W myśl niedawno opublikowanych zaleceń amerykańskich [2.11], zawartość tlenku cyrkonu w szkle wynosząca co najmniej 16%, jest warunkiem koniecznym stosowania włókien szklanych w kompozytach cementowych.

Tablica 2.1 Skład chemiczny włókien ze szkła o wysokiej zawartości ZrO₂

Nazwa włókien	Skład chemiczny szkła [%]						
	SiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
CemFIL	62,0	16,7	14,8	5,6	0,8	0,1	
CemFIL 2	60,0	18,0	14,2	4,7	0,7		0,3
NEG ARG	61,6	19,1	15,8	0,4	0,2		2,3
ARFIBRE-SUPER *)	56,4	16,9	15,3				0,9
Zhongyan ARG	ok. 60	ok. 15				ok. 5	

*) dodatkowo ok. 10% tlenków ziem rzadkich

Tablica 2.2 Skład chemiczny włókien ze szkła E oraz ze szkła o niskiej zawartości ZrO₂

Nazwa włókien	Skład chemiczny szkła [%]									
	SiO ₂	ZrO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO
Rezal	59,3	5,0	10,4	10,3	5,1		9,9			
Esap	65,7	5,0	10,5	7,3	4,6		6,8	0,15		
Svus 16	58,3	11,4	14,3	8,6		7,4				
E	54		0,5 *)	18,5	15				8	3,5

*) łącznie Na₂O+K₂O

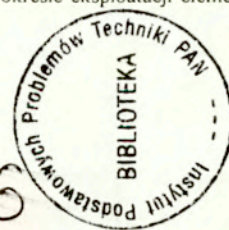
Włókna ze szkła cyrkonowego dostępne są w dwóch podstawowych formach: włókna ciągłe oraz włókna krótkie, cięte na długości od 6 do 40mm. Produkcja ciągłych włókien szklanych, zwanych tekstylnymi, odbywa się sposobem wyciągania z dysz (metoda Owens-Corning, [2.12]). Wypływające z wąskich otworów dyszy krople szkła w postaci wiązki stosunkowo grubych włókien zakładane są na bęben tzw. odbieralki, która obracając się z dużą prędkością powoduje wyciąganie włókien z

szybkością około 60 m/s, w efekcie czego następuje ich zwężenie do założonej średnicy. Ostatecznie, pojedyncze włókna (elementarne) mają średnicę od 13 do 20 mikrometrów. W procesie produkcji na kilkaset włókien elementarnych, tworzących równoległą wiązkę (pasma), nakłada się tzw. preparacje powierzchniowe. Następnie wskutek równoległego nawijania 30-60 pasm otrzymuje się tzw. rowing. Włókna cięte uzyskuje się przez pocięcie pasm włókien ciągłych do wybranej długości, np. 6 mm, 12 mm, 24 mm lub więcej. W zależności od rodzaju i ilości naniesionej na pasmo preparacji, podczas wprowadzania włókien do kompozytu, pasma zachowują integralność lub ulegają dyspersji na monowłókna czyli włókna elementarne. W Tabelicy 2.3 podano podstawowe cechy fizyczne powszechnie dostępnych włókien ze szkła cyrkonowego.

Tabelica 2.3 Właściwości fizyczne włókien szklanych cyrkonowych

Właściwości	Jednostki	Nazwa włókien		
		CemFIL 62/2	NEG ARG	Zhongyan ARG
średnica włókien elementarnych	μm	14	13,5	13
wytrzymałość na rozciąganie włókna elementarnego	GPa	3,5	-	-
wytrzymałość na rozciąganie pasma włókien	GPa	1,7	1,4	1,4-1,6
gęstość	g/cm^3	2,68	2,7	2,78
moduł Younga	GPa	72	74	72,5
odkształcenie przy zerwaniu pasma	%	2,4	2	-

Wytrzymałość na rozciąganie pasm włókien przewyższa wytrzymałość zaprawy cementowej prawie o trzy rzędy wielkości. Natomiast ich moduł sprężystości jest około 3-4 razy większy niż moduł zaprawy. Powyższe właściwości, a także przyczepność włókien do matrycy cementowych predestynują je do roli efektywnego zbrojenia kompozytów włóknistych. Jednakże nawet przy wysokiej zawartości cyrkonu w szkle procesy korozji alkalicznej nie są zupełnie zlikwidowane, ale znacznie wyhamowane. Stosowanie włókien szklanych w kompozytach cementowych nakłada więc obowiązek projektowania materiału pod względem stabilności jego cech w przewidywanym okresie eksploatacji elementów budowlanych.



2.2 Rodzaje matryc cementowych

Historię rozwoju kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, z uwzględnieniem rodzajów matryc i włókien, ilustruje Tablica 2.4.

Tablica 2.4 Historia przemysłowego rozwoju kompozytów cementowych z włóknami szklanymi

Dekada	Rodzaj włókien	Rodzaj matrycy	Uwagi, akronim angielski
lata 60-te	E	z cementu glinowego	
lata 70-te	AR	z cementu portlandzkiego	I generacja kompozytów GRC
lata 80-te	E	z cementu portlandzkiego z dodatkiem polimeru	II generacja kompozytów GRC, zwana "PGRC"
lata 80-te	AR	z cementu portlandzkiego z dodatkiem polimeru	III generacja kompozytów GRC, zwana "5/5"

Wykorzystanie włókien szklanych w kompozytach cementowych rozpoczęło się w latach 60-tych w Rosji i w Chinach i dotyczyło stosowania matryc z cementów glinowych, [2.9]. Kompozyty o matrycach z cementów portlandzkich, rozpowszechniające się wraz z wprowadzeniem włókien szklanych alkaliopornych, nazwane zostały w literaturze angielskiej "glass-fibre reinforced cement", w skrócie GRC. Koncepcję stosowania matryc z cementu portlandzkiego modyfikowanych polimerem akrylu w ilości 15% objętościowo, zaprezentowano na przełomie lat 70-tych i 80-tych, np [2.13]. W praktyce przemysłowej rozpowszechniło się dopiero stosowanie tzw. kompozytów III generacji, których matrycę wykonuje się z cementu portlandzkiego modyfikowanego dodatkiem żywicznym w postaci emulsji akrylowej. Używany skrót "5/5" oznacza taką kompozycję GRC, w której zawartość włókien szklanych AR wynosi 5% wagowo, natomiast dodatek emulsji polimeru akrylu w wynosi 5% objętościowo. Taka właśnie ilość dodatku żywicznego stanowi niezbędne minimum umożliwiające dojrzewanie elementów GRC w warunkach suchych, jak wykazano w badaniach [2.14]. Prace badawcze lat 90-tych zaowocowały opracowaniem nowych matryc omawianych kompozytów, w czym pewne wyniki uzyskał także autor niniejszej pracy. Poszukiwania nowych matryc cementowych koncentrowały się na dwóch zasadniczych kierunkach:

- (1) modyfikacja spoiwa z cementu portlandzkiego poprzez dodatki mineralne i/lub organiczne,
- (2) opracowanie nowych spoiw cementowych, różnych od cementu portlandzkiego.

Oba kierunki prac badawczych i wdrożeniowych umożliwiły uzyskanie wysokowartościowych

kompozytów z włóknami szklanymi.

Interesującym wynalazkiem ostatnich lat było przemysłowe opanowanie sposobu przyspieszania procesu karbonizacji zaczynów cementowych przez nasycanie dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym (*ang. supercritical*), [2.15]. Oprócz zmniejszenia porowatości i przepuszczalności zaczynów uzyskano w ten sposób obniżenie zasadowego odczynu do pH około 7, dzięki czemu można będzie można wykluczyć ryzyko korozji alkalicznej włókien szklanych. Na wyniki implementacji wynalazku i sprawdzenie w praktyce produkcji materiałów budowlanych trzeba jeszcze zaczekać.

2.3 Produkcja i zastosowanie

Kompozyty cementowe z włóknami szklanymi wytwarza się stosując między innymi następujące technologie produkcji:

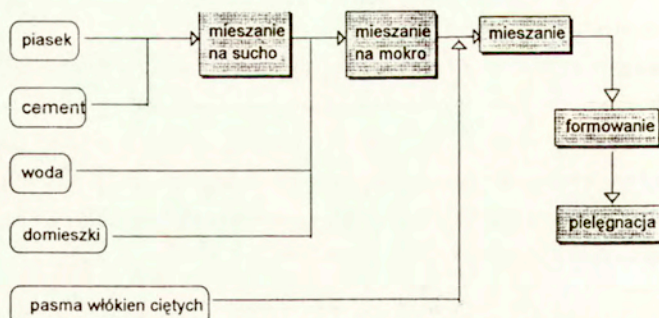
- technologia natryskiwania ręcznego - uniwersalna technika produkcji wyrobów wysokowytrzymałych, o prostych bądź złożonych kształtach, [2.16], [2.17],
- technologia natryskiwania automatycznego - do masowej produkcji wyrobów typowych, stopień automatyzacji określa końcową wydajność produkcji,
- technologia natryskiwania przy użyciu robotów - do wysokowydajnej produkcji dekoracyjnych elementów architektonicznych o złożonych kształtach, [2.18], [2.19],
- technologia wylewania i wibracyjnego zagęszczania - do produkcji elementów drobnowymiarowych, [2.20], [2.21],
- technologia formowania wytłocznego (*ang. extrusion*),
- technologia formowania wtryskowego.

Wspomniane poprzednio dwa rodzaje włókien szklanych alkaliopornych mają zastosowanie w różnych procesach wytwarzania kompozytów cementowych. Włókna krótkie, cięte stosuje się w technologii wylewania i wibracyjnego zagęszczania, a także w technologii formowania wytłocznego. Włókna ciągłe w postaci rowingu przeznaczone są do technologii natryskowej. Włókna krótkie cięte oraz włókna ciągłe stosowane są jednocześnie w technologii masowej produkcji wyrobów bezazbestowych [2.22], [2.23]. Spośród wymienionych metod wytwarzania kompozytów cementowych z włóknami szklanymi na uwagę zasługują dwie następujące:

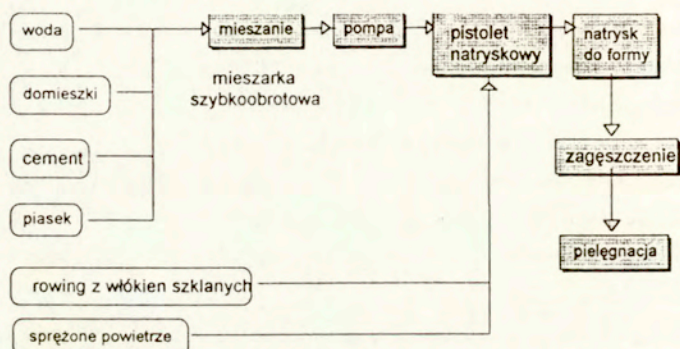
"A": metoda natryskiwania (*ang. spray-up*)

"B": metoda wylewania (*ang. premix*)

Rysunki 1.1 i 1.2 przedstawiają schematy obu metod. Pierwszym etapem każdej z metod jest przygotowanie zaprawy cementowej, przy użyciu wszystkich składników z wyjątkiem włókien. Aby



Rys. 1.1 Schemat wykonania kompozytów cementowych z włóknami szklanymi metodą wylewania



Rys. 1.2 Schemat wykonania kompozytów cementowych z włóknami szklanymi metodą natryskową ręczną

uzyskać pożądaną jednorodność i konsystencję zaprawy stosuje się specjalne mieszarki szybkoobrotowe. Następnie dodaje się włókna szklane, tzn. albo w kolejnym etapie mieszania (metoda "B"), albo poprzez równoczesne doprowadzenie do dyszy pistoletu natryskowego, w której włókna mieszają się z zaprawą (metoda "A"). W metodzie natryskiwania włókna doprowadzane w formie rowingu są cięte do odpowiedniej długości właśnie w dyszy pistoletu natryskowego. Kończącym etapem jest pielęgnacja wyrobów poprzez utrzymywanie ich w wilgoci przez co najmniej 7 dni, ewentualnie pielęgnacja przyspieszona w podwyższonej temperaturze, bądź też pielęgnacja bez wilgoci, pod warunkiem zastosowania odpowiednich dodatków żywicznych. Technologia mieszana "spray-mix", tj. połączenie obu wymienionych metod, jest technologią opracowaną w latach 90-tych,

polegającą na natryskowym nakładaniu zhomogenizowanej mieszanki zawierającej włókna cięte [2.24].

Obecny zakres zastosowań kompozytów cementowych z włóknami szklanymi obejmuje następujące elementy budynków i infrastruktury:

- pokryciowe płyty płaskie i faliste, płyty osłonowe przeciwogniowe, rury, dachówki i pokrycia dachowe i in., (zastępowanie azbestocementu), [2.25], [2.26],
- elementy ścian budynków, np. panele osłonowe i ocieplające, dekoracyjne, tynki z uzbrojeniem włóknistym, budownictwo systemowe, [2.27], [2.28],
- elementy podłóg podniesionych (tzw. podwójnych),
- elementy osłon termicznych i przeciwwuderzeniowych,
- elementy infrastruktury budowlanej, np. ekrany akustyczne, przewody wodociągowe i ściekowe, deskowania tracone do mostów, [2.29],[2.30],
- detale architektoniczne, np. obudowy kolumn i kapitele, gzymsy, balustrady i portyki, [2.31].

Ponadto zaprawy cementowe z włóknami szklanymi stosuje się jako materiały do powierzchniowych napraw konstrukcji inżynierskich, a także do stabilizacji tuneli w technologii natryskowej [2.32].

Zakres obecnych zastosowań kompozytów GRC obejmuje przede wszystkim budowlane elementy nienośne, które nie przenoszą żadnych obciążeń użytkowych, jedynie swój własny ciężar, natomiast są poddane oddziaływaniom środowiskowym, takim jak wilgoć i temperatura czy też obciążenie wiatrem. Kruchość materiałów zdecydowanie ogranicza zakres ich zastosowań. Jednakże w budynkach wysokich i budowach monumentalnych w USA i innych krajach rozwiniętych, rozpowszechnione są konstrukcje ścian osłonowych z paneli GRC na rusztach metalowych [2.33]. Problem kruchości GRC, ujawniającej się niedostateczną odpornością na powstawanie zarysowań powierzchniowych, rozwiązano poprzez zastosowanie sprężystych zamocowań paneli do rusztu, dzięki czemu uzyskano zapewnienie możliwości swobodnych deformacji paneli i zapewnienie quasi-plastycznego zachowania się całych elementów.

Podjęty niedawno europejski projekt badawczy (BES2-5315), realizowany przez konsorcjum włosko-hiszpańsko-portugalskie, ma za cel opracowanie nowych rozwiązań lekkich nośnych elementów budowlanych z kompozytów GRC. Przewiduje się łączenie paneli GRC, wykonywanych metodą natryskiwania automatycznego, z siatkami stalowymi lub grafitowymi, w celu uzyskania elementów zdolnych do przenoszenia obciążeń konstrukcyjnych. Potencjalne obszary zastosowań takich nośnych elementów budowlanych to prefabrykowane elementy stropów i ścian, a także przekryć dachowych. Warto zwrócić uwagę na fakt, że większość technicznie i ekonomicznie uzasadnionych zastosowań kompozytów GRC w budownictwie obejmuje elementy cienkościenne, poddane najczęściej działaniu

naprężeń zginających.

2.4 Technologiczne możliwości podwyższania trwałości

Znane możliwości poprawy trwałości kompozytów GRC wykonanych ze spoiw z cementów portlandzkich można zakwalifikować do dwóch głównych kategorii :

- (a) stosowanie włókien szklanych o podwyższonej odporności na oddziaływanie alkaliów , uzyskiwanej różnymi sposobami,
- (b) modyfikacja matrycy cementowej przez stosowanie dodatków żywicznych lub dodatków mineralnych .

Opracowanie włókien ze szkła o bardzo wysokiej odporności na działanie alkaliów napotykało jak dotąd na rozmaite bariery techniczne i ekonomiczne. Jako przykład można byłoby tu wymienić niedostateczną podatność takich odmian szkła na rozwłóknianie, stwierdzoną w [2.5]. Przy wysokiej zawartości ZrO_2 w szkłe niezbędny jest zwiększenie temperatury topienia składników, co znacznie podwyższa koszty wytwarzania. Stosowanie powłok ochronnych na włókna szklane w formie preparacji powierzchniowych związkami organicznymi lub mineralnymi, jest także znanym sposobem podwyższania odporności chemicznej włókien. Obecnie produkowane włókna AR są pokryte odpowiednią preparacją powierzchniową. Dodatkowe podwyższenie odporności chemicznej, np. poprzez zwiększenie grubości powłoki, niekoniecznie okazałoby się efektywne, bowiem w procesie wytwarzania GRC, szczególnie w technologii wylewania, powłoka powierzchniowa może łatwo ulec uszkodzeniu.

Podwyższanie trwałości poprzez modyfikacje matrycy z cementu portlandzkiego jest tematem kolejnych rozdziałów pracy

2.5 Publikacje cytowane

- 2.1 Brandt, A.M., Cement-Based Composites: Materials, Material Properties and Performance. E&FN Spon, London 1995, 470s.
- 2.2 anonim, Test procedure to measure ZrO_2 content of AR glass fiber, Nippon Electric Glass Co Ltd., Osaka, 26 Sept. 1997, 2p.
- 2.3 Majumdar, A.J., Glass fibres and compositions containing glass fibres, US Patent 3 887 386, 1975.
- 2.4 Mohri, Y. i in., Alkali-resistant glass composition, US Patent 4 066 465, 1978.
- 2.5 Tuszyński, W. (kier. zespołu), Udoskonalenie metody pomiaru odporności chemicznej na działanie alkali szkieł należących do I klasy odporności, Praca Naukowo-Badawcza Nr NS-2, opracowanie Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa, 1978, 51s.

- 2.7 Hyla, I., Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych, PWN, Warszawa 1978, 166s.
- 2.7 Królikowski, W., Tworzywa wzmocnione i włókna wzmacniające (wiadomości podstawowe). Politechnika Szczecińska, Szczecin 1984, 150s.
- 2.8 Komloš, K., Babál, B., Vaniš, M., Kozánková, J., Properties of fibre glass reinforced cement composites, Proc. 13th Congress of IABSE, IABSE, Helsinki, 1988, 39-44.
- 2.9 Biryukovich, K.L., Biryukovich, Yu.L., Biryukovich, D.L., Glass-fibre-reinforced cement. Budivelnik, Kiev 1964, CERA Translation, Vol.12, November 1965 (por. Stroit. Mater. (II), Vol.1, 1961, 18-20).
- 2.10 Boucekouk, M., Debicki, G., Clastres, P., Concrete reinforcement with glass fibres coated with thermoplastics, Textile Composites in Building Construction 92, ed. P.Hamelin and G.Verchery, Pluralis, 1992, Part 1, 37-46.
- 2.11 PCI, Manual for quality control for plants and production of glass-fiber-reinforced concrete products, MNL-130-91, Prestressed/Precast Concrete Institute, Chicago, 1991, 168s.
- 2.12 Gupta, P.B., Glass fibers for composite materials, in: Fibre Reinforcement for Composite Materials, edited by A.R.Bunsell, Elsevier, Amsterdam, 1988, 19-71.
- 2.13 Bijen, J., Jacobs, M., Properties of glass fibre reinforced polymer-modified cement, Materials and Constructions RILEM, Sept-Oct 1982, No.89, Vol.15, 1982, 78-95.
- 2.14 Daniel, J.I., Pecoraro, M.E., Effects of Forton polymer on curing requirements of AR-glassfiber reinforced cement composites, Construction Technology Laboratories, Division of Portland Cement Association, Skokie, October 1982, 48p.
- 2.15 Jones, R.H., Cement treated with high-pressure CO₂, United States Patent 5 518 540, 1996.
- 2.16 anonim, Guide to the manufacture of GRC by the hand-spray process, Power Sprays & Fibre Technologies (Europe) Ltd., Bristol, October 1995, 46p.
- 2.17 anonim, The spray guide for the manufacture of Cem-Fil GRC components, Cem-Fil International, Newton-le-Willows, January 1991, 32p.
- 2.18 Balaguer, C., et al, Robotized system of GRC panels for construction industry, Automation and Robotics in Construction X, G.H.Watson, R.L.Tucker, J.K.Walters (editors), Elsevier Science Publishers, 1993, 165-171.
- 2.19 Balaguer, C., et al, Evaluation and comparative study of robotics vs. manual spraying of GRC panels, Automation and Robotics in Construction XII, E.Budny, A. McCre, K. Szymanski (editors), Elsevier Science Publishers, 1995, 489-497.

- 2.20 anonim, Guide to the manufacture of GRC by the premix process, Power Sprays Ltd. & Fibre Technologies (Europe) Ltd., Bristol, January 1995, 35p.
- 2.21 Guide to vibration cast premix GRC, Cem-Fil International, Newton-le-Willows, bez daty, 27p.
- 2.22 Meyer, A., Glasfaserbeton als Asbestzementersatz, Kolloquium "Glasfaserbeton - Eigenschaften, Anwendungen, Konstruktion und Bemessung", 1 October 1993, ETH Zürich-Hönggerberg, 60-70.
- 2.23 Glinicki, M.A., Techniczne i ekologiczne aspekty produkcji wyrobów włókno-cementowych dla budownictwa, Cement Wapno Gips, Tom XLVIII/LXII, Nr 5, 1995, 153-155.
- 2.24 Despres, P., Dumas, J.-M., Sprayed premix - prototype to production including output, finished product and mechanical properties, Proc. 10th International Congress of GRCA, Strasbourg, October 9-11, 1995, paper 2/5, 9p.
- 2.25 Fujita, N., Development of fireproof GRC cover panels over building columns, Proc. 9th International Congress of GRCA, GRCA, Copenhagen, 1993, 9p.
- 2.26 anonim, Glassfibre Reinforced Concrete Roof Slates and Flags in England, Application of NEG ARG Fibre, Nippon Electric Glass, Osaka, May 1993, 4p.
- 2.27 Brooks, A., GRC cladding is looking good, Architects Journal, Sept. 15, 1993, 25-27.
- 2.28 Kuthe, E. O., Bauteile aus Glasfaserbeton - Architektonische Ausführungsbeispiele, Betonwerk + Fertigteil-Technik, Heft 8/1992, 6p.
- 2.29 Caballero, J.M., Casanova, S., GRC absorption and reflection panels for acoustic barriers in Canary Islands and Zaragoza. A GRC ventilated facade, Proc. 10th International Congress of GRCA, 9-11 October 1995, Strasbourg, 9p.
- 2.30 Fürstenberg, H., Eine runde Sache. Integrierte Schalungen aus Glasfaserbeton, Beton, 45, H. 11, 1995, 6p.
- 2.31 Stein, C., Tavener, Ch., Material selection, an architects view. A case study of the reconstruction of a major, landmarked gothic revival building, Proc. 9th International Congress of GRCA, GRCA, Copenhagen, 1993, 10p.
- 2.32 Grieg, I.R.K., Glass fiber reinforced cement in mining applications, Thin Section Fiber-Reinforced Concrete and Ferrocement, ed. J.I.Daniels and S.P.Shah, ACI SP-124, ACI, Detroit, 1990, 233-246.
- 2.33 Hanson, N.W., Roller, J.J., Daniel, J.I., Weinmann, T.L., Manufacture and installation of GFRC facades, Thin Section Fiber-Reinforced Concrete and Ferrocement, ed. J.I.Daniels and S.P.Shah, ACI SP-124, American Concrete Institute, Detroit, 1990, 183-213.

3. Metody badań kruchości i odporności na pękanie

3.1 Miary odporności na pękanie i kruchości

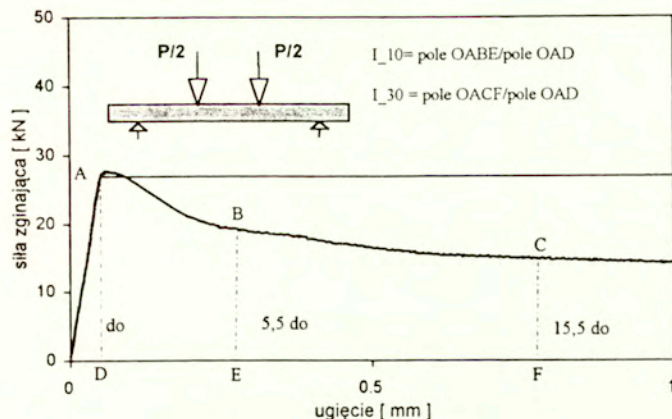
Krucze pękanie konstrukcji może zaistnieć bez przekroczenia warunków wytrzymałościowych, na skutek propagacji defektów istniejących w materiale. Znane są przykłady zniszczenia konstrukcji m.in. mostów, statków i zbiorników według quasi-kruczego mechanizmu, pomimo że materiał konstrukcji wykazywał plastyczność podczas typowych prób rozciągania, np. [3.1], [3.2]. Kruchość materiałów jest natomiast pojęciem dość ogólnie rozumianym, w tradycyjnym ujęciu wytrzymałości materiałów pojęcie to ma oczywisty sens, szczególnie w odniesieniu do materiałów jednorodnych i sprężystych. Kruchość materiału charakteryzują stosunkowo małe odkształcenia przy zniszczeniu i niewielkie wartości jednostkowej energii zniszczenia. W przeciwieństwie do materiałów kruchych, materiały ciągliwe charakteryzuje skłonność do odkształceń plastycznych lub quasi-plastycznych, związanych z dysypacją dużej ilości energii.

W przypadku kompozytów GRC ilościowy opis kruchości jest niezbędny do oceny trwałości oraz w celu projektowania i optymalizacji kompozytów, poprzez dobór odpowiednich surowców, rodzaju i ilości składników. Kompozyty cementowe charakteryzują się złożoną strukturą wewnętrzną, w matrycy występują mikrodefekty oraz różnego rodzaju inkluzje w formie włókien zbrojących czy też ziaren kruszywa, które osobno mogą wykazywać zarówno cechy kruchości jak ciągliwości. Obecność mikroszczelin i zarysowań jest zjawiskiem naturalnym w kruchych matrycach kompozytów cementowych, toteż w ich naturze leży skłonność do kruchego pęknięcia. Pojęcie kruchości nie ma w odniesieniu do kompozytów cementowych jednoznacznego sensu i brak powszechnie akceptowanych definicji, a zwłaszcza miary, [3.3]. Dość ogólnie przyjmuje się, że kruchość kompozytów cementowych jest cechą wynikającą z właściwości składników kompozytu, w szczególności inkluzji włóknistych i ziarnistych oraz z właściwości warstw kontaktowych, w których następuje transfer naprężeń między matrycą i inkluzjami.

Jedną z możliwych miar kruchości, proponowaną w podręcznikach technologii materiałów betonowych, jest stosunek wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie. Stosunek ten w odniesieniu do betonów cementowych wynosi około 1/9 - 1/10 i nieco zmniejsza się ze wzrostem wytrzymałości na ściskanie. Taka miara kruchości okazuje się zupełnie nieprzydatna w odniesieniu do kompozytów włóknistych, w których efekty mikrozbroyenia mogą być nikłe w odniesieniu do obu wytrzymałości, natomiast obserwuje się różnorodność sposobów niszczenia, od zniszczenia gwałtownego do powolnego pęknięcia i stabilnego rozprzestrzeniania się mikroszczelin. Inną z

możliwych miar kruchości jest odkształcenie próbki rozciąganej osiowo ϵ_{kr} , odpowiadające powstaniu pierwszego zarysowania. Według definicji podanej w [3 4], materiał jest uznawany za kruchy, gdy $\epsilon_{kr} < 1\%$. W betonach cementowych, a także w kompozytach włóknistych, powstanie pierwszego zarysowania odpowiada na ogół odkształceniom rzędu 0,02% a więc to ujęcie nie pozwala na jednoznaczne rozróżnienie materiałów. W opracowaniach dotyczących betonów zwykłych proponuje się stosowanie wielkości związanych z liniową mechaniką pękania, takich jak np.: G_c [N/m] - wartość krytyczna współczynnika wyzwala energii sprężystej, K_{Ic} [MN/m^{3/2}] - wartość krytyczna współczynnika intensywności naprężeń, oraz długość krytyczna l_{ch} [mm], [3 5]. Jednakże nawet betony bez mikrobrojenia są materiałami niejednorodnymi, wykazującymi nieliniowość odkształceń, toteż zastosowanie koncepcji liniowej mechaniki pękania jest tu bardzo ograniczone. Co więcej, trwa nadal dyskusja czy i w jakiej mierze wartości tych parametrów zależą od warunków przeprowadzania doświadczeń przy ich wyznaczaniu, a zwłaszcza od wielkości próbek, [3 6]. Ponieważ wprowadzenie włókien do matrycy cementowych ma wpływ na przebieg zniszczenia dopiero po pojawieniu się pierwszych rys, to wpływ włókien na parametry liniowej mechaniki pękania jest niewielki i trudny do określenia. Z tego względu, do oceny odporności na pęknięcie (*ang. toughness*) fibrobetonów i oceny wpływu na pęknięcie rodzaju włókien oraz ich ilości, stosowane są specyficzne parametry, związane z ilością energii niezbędnej do uzyskania określonego stanu odkształcenia. Są to wskaźniki odporności na pęknięcie, wartości energii akumulowanej w poszczególnych etapach odkształcenia i zastępcza wytrzymałość na rozciąganie. Energia pękania, rozumiana jako energia odkształcenia niezbędna do wywołania zarysowania elementu badanego materiału, może być uznana za wielkość charakteryzującą materiały w ogóle, jednakże jej jednoznacznie określenie jest trudne z uwagi na jej zależność od warunków badania.

W odniesieniu do kompozytów cementowych z włóknami pojęcie odporności na pęknięcie odnosi się do zdolności absorbowania energii, którą w sposób konwencjonalny określa się poprzez pole powierzchni pod wykresem obciążenie-ugięcie próbnego elementu zginanego. Zdolność absorbowania energii mierzona jest także w próbach udarowych i jest określana mianem wytrzymałości na uderzenie lub udarowości materiału [3.7]. Jednakże autorzy wielu prac, np. [3.3] i [3.8], uważają, że energia pękania przy zginaniu jest najbardziej miarodajną charakterystyką materiału o złożonej budowie wewnętrznej. Według koncepcji, które legły u podstaw normy ASTM C 1018 [3.9], odporność na pęknięcie przy zginaniu kompozytów cementowych ocenia się przez porównanie zachowania elementów próbnych przy zginaniu z zachowaniem materiału sprężysto-idealnie plastycznego. Na rys. 3.1 wyjaśniono sposób obliczania dwóch wybranych wskaźników odporności na pęknięcie (*ang. toughness*

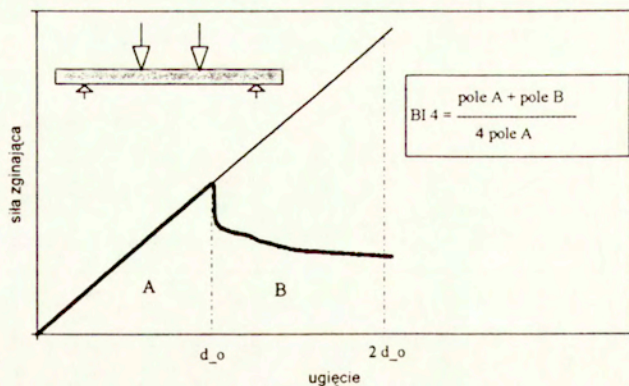


Rys. 3.1 Sposób obliczania wskaźników I_{10} i I_{30} wg normy [3.9] na podstawie wyników badań [3.10]

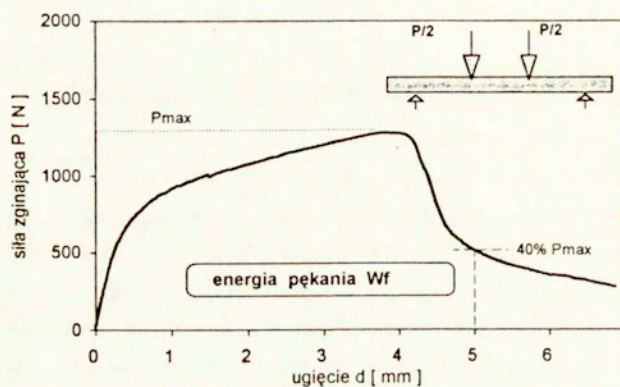
indices) na podstawie wykresu zginania standardowego elementu próbnego z fibrobetonu, [3.10]. Obliczenie wskaźników odporności na pęknięcie, np. I_5 , I_{10} , I_{30} i ewentualnie wskaźników o dalszych indeksach pozwala na określenie efektywności zbrojenia włóknami.

Nieco inną koncepcję względnej miary odporności na pęknięcie przedstawiono w pracy Barr i Hasso [3.11] polegającą na odniesieniu wykresów zginania elementów próbnych do zachowania się materiału idealnie sprężystego. Jak pokazuje rys. 3.2, wskaźnik BI (*ang. brittleness index*) oblicza się jako iloraz zakreskowanego pola pod wykresem obciążenia w funkcji ugięcia, i odpowiedniej wielokrotności pola ograniczonego odcięcią odpowiadającą pojawieniu się pierwszego zarysowania. Takie ujęcie narzuca jednoznacznie granice możliwych wartości BI, np. $0,25 \leq BI_4 \leq 1$, przy czym $BI_4=0,25$ odpowiada idealnie sprężysto-kruchemu zachowaniu się materiału. O ile stosowanie względnych miar odporności na pęknięcie pozwala w pewnym stopniu na uniezależnienie wyników od wymiarów próbek, to pozostaje zasadniczy problem wyboru wskaźnika miarodajnego w danym przypadku zastosowania materiału. Chodzi tu o właściwy wybór reprezentatywnego fragmentu wykresu obciążenie - ugięcie elementu próbnego. Barr proponował zresztą także inne sposoby określania wskaźników mających charakteryzować materiał, wiele z nich omówiono w [3.10].

W odróżnieniu od względnych miar odporności na pęknięcie przy zginaniu, znane są też miary bezwzględne, jak energia pęknięcia W_F , definiowana jako praca sił zewnętrznych w standardowej próbie



Rys.3.2 Sposób obliczania wskaźników odporności na pęknięcie wg [3.11]



Rys. 3.3 Definicja energii pęknięcia według RILEM [3.12]

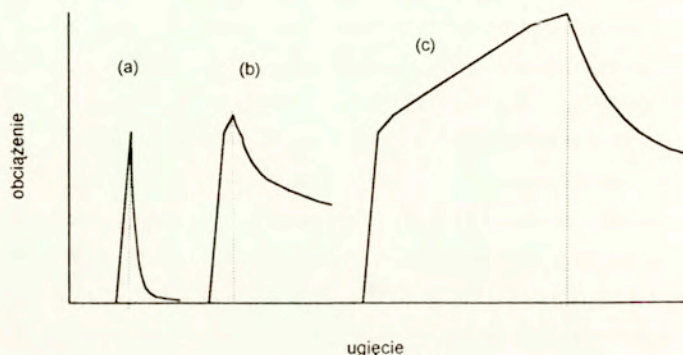
zginania wg zaleceń RILEM [3.12], (*ang. flexural toughness*). Na podstawie przebiegów obciążenia zginającego (P) w funkcji ugięcia (d) elementu próbnego, wyznacza się pole powierzchni pod wykresem P - d , w zakresie ograniczonym odciętą odpowiadającą wcześniejszemu z następujących dwóch warunków (Rys.3.3):

- po przekroczeniu maksimum, obciążenie spada do 40% P_{max} ,
- ugięcie osiąga $1/10$ rozpiętości belki.

W zaleceniach RILEM proponuje się dwa warianty badania: w jednym z nich stosunek rozpiętości między podporami do wysokości próbki wynosi co najmniej 20, natomiast w drugim wariancie stosunek ten jest trzy razy mniejszy. Drugi wariant obejmuje więc przypadek obecności efektów działania naprężeń ścinających. W praktyce badań odporności na pęknięcie przy zginaniu według normy dotyczących fibrobetonów: japońskiej [3.13] czy belgijskiej [3.14], akceptowane są jeszcze większe efekty ścinania, bowiem stosunek rozpiętości do wysokości próbki wynosi zaledwie trzy.

Do miar bezwzględnych odporności na pęknięcie przy zginaniu zalicza się także energię pęknięcia określoną analogicznie jak na rys.3.3 z tą różnicą, że pole powierzchni pod wykresem obejmuje obszar tylko do obciążenia maksymalnego (W_{fu}) lub obszar pod kompletnym wykresem W_{tot} , aż do zupełnej separacji elementu próbnego. Takie miary odporności na pęknięcie zaproponowano np. w pracy [3.15], przy czym W_{tot} określono jako pole powierzchni ograniczonej odciętą odpowiadającą 10% wartości obciążenia maksymalnego. Na tej podstawie autorzy wprowadzili pojęcia wskaźników wzmocnienia i osłabienia, umożliwiających szczegółową analizę efektywności zbrojenia włóknistego.

Na rys.3.4 przedstawiono schematycznie charakterystyki obciążenie-ugięcie próbek rozmaitych kompozytów cementowych, w tym kompozytów włóknistych. Takiego schematycznego uproszczenia dokonano na podstawie badań podsumowanych w raporcie ACI [3.16] oraz wieloletnich badań z udziałem autora, obejmujących betony i kompozyty zbrojone różnymi włóknami, np. [3.17]-[3.25]. Schematy (a) i (b) odpowiadają na ogół zachowaniu się fibrobetonów z włóknami stalowymi, stosowanych w praktyce przemysłowej, natomiast schemat (c) odpowiada charakterystyce kompozytów cementowych z włóknami wysokomodulowymi, pod warunkiem odpowiednio dużej efektywności zbrojenia rozproszonego. W przypadku, gdy obserwujemy znaczny obszar wzmocnienia materiału, stosowanie pojęcia W_{fu} nabiera istotnego znaczenia, ta właśnie wielkość mówi o zdolności akumulowania energii przed uformowaniem makrorysy w przekroju elementu próbnego. Na przedstawionych schematach zaznaczono odciętą odpowiadającą maksymalnemu obciążeniu próbki, a więc wyznaczającą obszar W_{fu} . W przypadku betonów czy zapraw bez włókien, $W_{cr} = W_{fu}$, natomiast różnica między W_{fu} i W_{tot} jest niewielka, nierzadko nie do uchwycenia w badaniach doświadczalnych przy użyciu niedostatecznie sztywnych maszyn wytrzymałościowych. Jednakże przy zachowaniu odpowiednich warunków badania według zaleceń RILEM [3.26], na podstawie wartości jednostkowej energii pęknięcia G_f można rozróżnić betony i zaprawy różnej jakości, analizować efekty składu betonu [3.27], [3.28], a nawet kształtu ziaren kruszywa [3.29].



Rys. 3.4 Schematyczne wykresy obciążenia w funkcji ugięcia zginanych elementów z kompozytów cementowych, charakteryzujące różną odporność na pękanie przy zginaniu

Na podstawie znormalizowanego badania na zginanie można określić też inną miarę kruchości materiału, jaką jest umowna odkształcalność graniczna przy zginaniu ϵ_w , tj. wydłużenie powierzchni rozciąganej próbki, odpowiadająca maksymalnej sile zginającej [3.30]. Porównanie odkształcalności granicznej z odkształceniem odpowiadającym granicy sprężystości kompozytu, pozwala ocenić zakres fazy wzmocnienia materiału.

Jak stwierdzono w odniesieniu do wielu materiałów konstrukcyjnych, często wzrost prędkości obciążenia zwiększa skłonność materiału do kruchego pękania. Wykrycie tej skłonności jest jednym z głównych celów prób udarowych, których różne sposoby omówiono np. w pracach [3.6], [3.31]-[3.33]. Przyjmuje się umownie, że wielkością charakteryzującą odporność materiału na kruche pękanie przy uderzeniu jest wartość pracy potrzebnej do zniszczenia odpowiedniej próbki. Wyniki badań udarowych mogą być porównywalne tylko przy zachowaniu typu próbek i warunków badania.

W projektowaniu i optymalizacji kompozytów cementowych, obok rozmaitych miar kruchości i odporności na pękanie, należy rozważyć ich wytrzymałość i moduł sprężystości. Te właściwości mechaniczne są często przeciwstawne odporności na pękanie. Jak pokazano w pracach [3.34]-[3.37], kryteria wysokiej wytrzymałości na rozciąganie i wysokiej energii pękania mogą być konfliktowe, i dlatego możliwe jest uzyskiwanie nietrywialnych rozwiązań problemów optymalizacji.

3.2 Odporność na pękanie przy zginaniu

3.2.1 Uwagi o metodach badań opisanych w literaturze technicznej

Wśród metod określania odporności na pękanie przy zginaniu kompozytów z włóknami szklanymi, opisanymi w literaturze technicznej, brak jest zgodności co do ilościowej interpretacji wykresów obciążenia w funkcji ugięcia. Definicję energii pęknięcia jako pola powierzchni pod wykresem obciążenie-ugięcie przyjmuje się albo w myśl omówionych zaleceń RILEM albo stosuje się ograniczenia, omówione poniżej. W pracach Zhu i Bartosa [3.38] wprowadzono miarę energii pęknięcia przy zginaniu jako pole powierzchni pod wykresem zginania z wyłączeniem obszaru odkształceń liniowo-sprężystych. Wprowadzenie takiej miary pokrywyczej energii pęknięcia (*ang. post-crack energy absorption*) było niezbędne z uwagi na dość szczególnie kształt uzyskanych wykresów zginania. Wynikało to ze sposobu wykonania próbek, polegającego na układaniu ukierunkowanych pasm włókien szklanych w warstwach, uzyskując układ jednokierunkowego zbrojenia ciągłego, przy dość niskiej zawartości objętościowej włókien, wynoszącej 0,35%. Autorzy pracy [3.39] analizowali energię pęknięcia przy zginaniu określoną do odciętej odpowiadającej 25% obciążenia maksymalnego na opadającej części krzywej zginania, natomiast w [3.40] zastosowano definicję energii pęknięcia określonej polem powierzchni pod wykresem zginania ograniczonym wielkością rzędnej odpowiadającej 5% wartości obciążenia maksymalnego. W badaniach [3.41] uzyskane w taki sam sposób wykresy zginania były ekstrapolowane do zerowej wartości ugięcia, by uzyskać oszacowanie pola powierzchni pod kompletnym wykresem obciążenia w funkcji ugięcia. Autorzy pracy [3.42] definiowali natomiast energię pęknięcia ograniczając pole powierzchni pod wykresem zginania do wartości maksymalnego obciążenia. W pracy François-Brazier [3.43] stosowano zarówno powyższą miarę energii pęknięcia, jak też inną, uzyskaną przy ograniczeniu wykresu zginania do trzykrotnej wartości ugięcia przy obciążeniu maksymalnym. Na tej podstawie zaproponowano umowne wskaźniki odporności na pękanie przy zginaniu $TI(d_{MOR})$ oraz $TI(d_{MOR})$, jako alternatywę dla wskaźników według normy ASTM.

Definicję równoważnej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu według normy japońskiej [3.13] zastosowano w odniesieniu do kompozytów GRC wykonanych techniką wylewania w badaniach [3.44]. Na podstawie wykresów zginania w badaniach [3.45] zastosowano zupełnie inną, niestandardową miarę odporności na pękanie przy zginaniu próbek GRC, w postaci wartości obciążenia zginającego, przenoszonego przez element próbny po zarysowaniu, przy wydłużeniu na rozciąganej powierzchni próbki równym 1%. Chociaż takie ujęcie ma walory potencjalnej przydatności przy projektowaniu, nie znalazło jednak szerszego zastosowania.

3.2.2 Zastosowana metodyka badań

3.2.2.1 Próbki formowane metodą natryskiwania

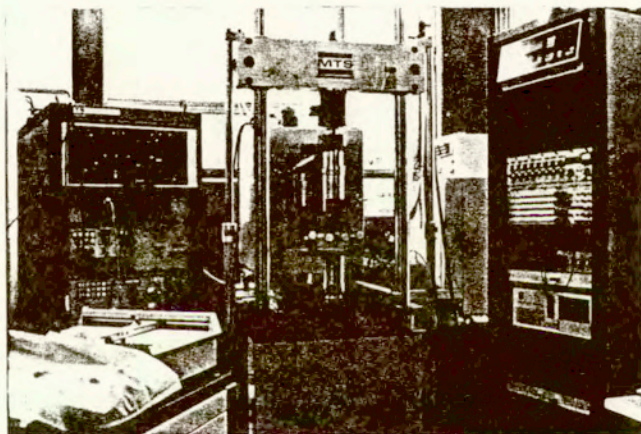
Badania odporności na pękanie przy zginaniu przeprowadzono na próbkach w postaci belek wycinanych z większych płyt. Sposób przygotowania próbek i wykonanie badania odpowiadał zaleceniom normy ASTM [3.46] oraz późniejszej normy CEN [3.30]. Poniżej opisano metodykę badań prowadzonych przez autora, zarówno w przypadku kompozytów wykonanych techniką natryskiwania, jak też techniką wylewania.

Przygotowanie próbek

Stosując technologię natryskową formowano kwadratowe płyty o wymiarach 1000x1000x12mm, które dojrzewały w warunkach standardowych [3.47] przez 28 dni. Następnie płyty zostały oszlifowane na grubość ok. 9,5mm oraz przecięte piłą diamentową na beleczki o wymiarach 9,5x60x230mm. Po upływie 28 dni od wykonania część próbek poddano badaniom na zginanie, a część poddano procesowi przyspieszonego starzenia w wodzie o temperaturze 50 °C przez 84 dni i dopiero wówczas poddano badaniom na zginanie.

Procedura badań mechanicznych

Próby 4-ro punktowego zginania zginania wykonano przy rozstawie podpór wynoszącym 200mm. Stosowano serwohydrauliczną maszynę wytrzymałościową MTS 810 przy stałej prędkości przesuwu trawersy, wynoszącej 2 mm/min. Rysunek 3.5 przedstawia widok próbki badanej w maszynie MTS.



Rys. 3.5 Widok próbki badanej w maszynie MTS (Ecole des Mines de Saint Etienne)

Podczas badania mierzono obciążenie zginające, ugięcie belki w środku rozpiętości oraz przemieszczenie trawersy maszyny, odpowiadające w przybliżeniu ugięciu belki. Liczba próbek w każdej serii, reprezentującej badany rodzaj kompozytu w określonym wieku, wynosiła od 3 do 6 próbek. Rejestracja danych pomiarowych w czasie odbywała się przy użyciu komputerowego systemu akwizycji danych zbudowanego na bazie 12-bitowej karty analogowo-cyfrowej RTI-800/815 (Analog Devices) oraz specjalnie w tym celu napisanego oprogramowania w systemie ASYST [3.48]. Badania wykonane zostały przez autora w Ecole des Mines de Saint Etienne (Francja) przy jednoczesnej współpracy z Centre de Recherches de Pont-à-Mousson.

3.2.2.2 Próbki formowane metodą wylewania

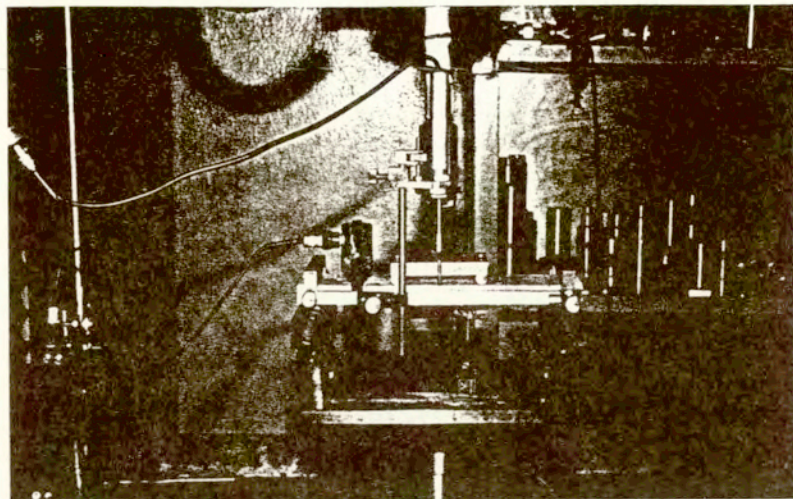
Przygotowanie próbek

W przypadku wylewania formowano płytki o wymiarach 14x225x320mm, stosując zagęszczanie na stoliku wibracyjnym. Z każdej badanej kompozycji wykonano co najmniej dwie takie płytki. Po rozformowaniu po upływie doby płytki przechowywano w wodzie o temperaturze $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ do 7 dni (z wyjątkiem kompozytów z dodatkiem emulsji akrylowej). Dalsze dojrzewanie kompozytów przebiegało aż do osiągnięcia wieku 28 dni w suchych warunkach laboratoryjnych: w temperaturze $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ i w wilgotności względnej ok. 80%. Z wykonanych płytek wycięto beleczki o szerokości 49 ± 1 mm, uzyskując 6 próbek z każdej płytki, przy odrzuceniu skrajnych fragmentów płytek. Po upływie 28 dni od zaformowania część próbek poddano badaniom na zginanie, a część poddano przyspieszonemu starzeniu w wodzie o temperaturze 50°C przez 84 dni i dopiero wówczas poddano badaniom na zginanie.

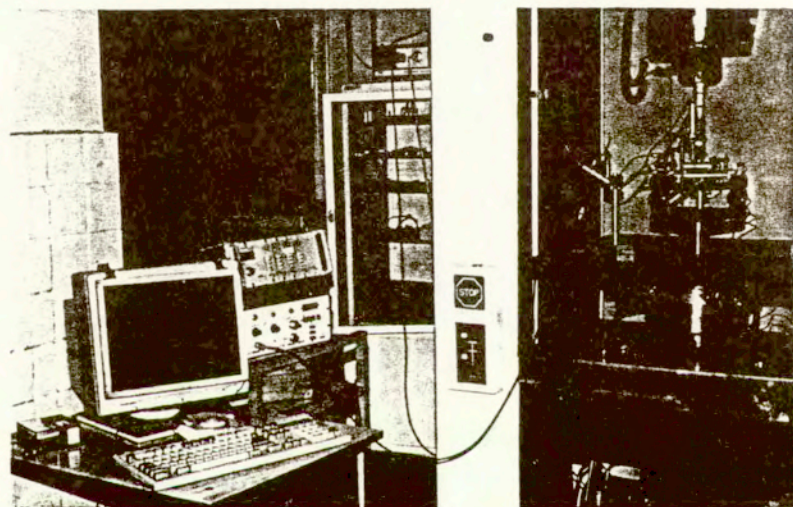
Procedura badań

Rys 3.6 pokazuje próbkę podczas badania na zginanie w uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 1251. Próby 4-ro punktowego zginania wykonano stosując rozstaw podpór 200mm. Proces obciążania sterowany był przemieszczeniowo przy założeniu stałej prędkości przesuwu trawersy maszyny wynoszącej 0,5 mm/min. W trakcie badania mierzono zarówno obciążenie zginające, jak i ugięcie próbki, oraz rejestrowano emisję akustyczną. Mierzone wielkości rejestrowano przy użyciu komputerowego systemu zbierania danych.

Zestaw aparatury do badania odporności na pękanie przy zginaniu ilustruje rys. 3.7. Aby zminimalizować niedokładności w pomiarach ugięcia stosowano specjalny uchwyt do zamocowania miernika ugięcia w osi obojętnej próbki (*ang. yoke*). Podczas badania wykonano następujące pomiary:



Rys. 3.6 Widok próbki podczas badania odporności na pękanie przy zginaniu w IPPT PAN



Rys.3.7 Zestaw aparatury do badania odporności na pękanie przy zginaniu

- (a) obciążenie próbki mierzone siłownikiem Instron w zakresie do 2000 N,
- (b) ugięcie próbki mierzone indukcyjnym miernikiem przemieszczeń liniowych w zakresie $\pm 3\text{mm}$,
- (c) wydłużenie rozciąganej powierzchni próbki, mierzone ekstensometrem dynamicznym Instron w zakresie 0-2 mm, na bazie pomiarowej 67mm,
- (d) emisja akustyczna mierzona przy użyciu zestawu produkcji IPPT PAN z głowicą 200 kHz.

Stosowano precyzyjną metodę pomiaru ugięcia przy użyciu specjalnego uchwytu, tj. względem sztywnej beleczki mocowanej do badanego elementu nad podporami na poziomie jego osi obojętnej (nieodkształconej), rys. 3.6. Uzyskano zamknięty układ pomiarowy, eliminując w ten sposób wpływ ubocznych czynników na wynik pomiarów, takich jak: sztywne przemieszczanie się badanych elementów spowodowane m.in. osiadaniami podpór, obrotem względem własnej osi, wgniataniem się podpór w badany materiał, etc.

Rejestrację mierzonych wielkości prowadzono przy użyciu komputerowego zestawu do akwizycji danych, zbudowanego na bazie 12-bitowej karty analogowo-cyfrowej Keithley oraz oprogramowania w systemie ASYST. Stosowana prędkość próbkowania wynosiła zasadniczo 1 Hz, niekiedy stosowano prędkość 2 Hz. Liczba próbek każdego badanego rodzaju kompozytu wynosiła od 4 do 6, najczęściej pięć próbek. Badania zostały wykonane przez autora w IPPT PAN.

3.2.2.3 Interpretacja wyników pomiarów

Wyniki badań stanowiły wielkości czterech sygnałów elektrycznych, reprezentujących badane wielkości fizyczne. Analizie poddano następujące zależności: obciążenia w funkcji ugięcia próbki, obciążenia w funkcji wydłużenia rozciąganej powierzchni próbki oraz emisji akustycznej w funkcji obciążenia. W przypadku badań próbek wykonanych techniką natryskiwania posługiwano się tylko jedną zależnością, tzn. obciążenie zginające-ugięcie. Uzyskane zależności umożliwiły określenie następujących parametrów charakteryzujących badane próbki:

- energia pęknięcia przy zginaniu W_f oraz W_{fu} ,
- ugięcie belki przy maksimum obciążenia zginającego, d_m ,
- wydłużenie rozciąganej powierzchni próbki odpowiadające maksymalnej sile zginającej, ϵ_{∞} .

Analizując zależność obciążenia zginającego w funkcji ugięcia, wykonano obliczenie pola powierzchni pod takim wykresem, uzyskując miarę energii pęknięcia w dwóch charakterystycznych miejscach wykresu: w punkcie maksymalnego obciążenia W_{fu} , oraz w punkcie, w którym obciążenie po przekroczeniu maksimum spadło do 40% wartości maksymalnej W_f , według definicji RILEM [3.12]. Na podstawie przebiegów obciążenia zginającego w funkcji ugięcia wyznaczono charakterystyczne

wartości ugięcia, będące wielokrotnością ugięcia odpowiadającego granicy proporcjonalności, i na podstawie proporcji odpowiednich pól powierzchni pod wykresem, obliczono wskaźniki odporności na pękanie przy zginaniu I_5 , I_{10} i I_{30} według normy [3.9].

Wydłużenie rozciąganej powierzchni próbki mierzone ekstensometrem odpowiadało sumie odkształcenia liniowego materiału oraz sumie rozwarcia rys pojawiających się po przekroczeniu zakresu liniowosprężystego zachowania się materiału. Wydłużenie ϵ_{∞} odpowiadające maksymalnej sile zginającej jest więc przybliżoną miarą "odkształcenia granicznego" przy zginaniu. Na podstawie zarejestrowanych ugięć określono umowną wartość odkształcenia granicznego przy zginaniu ϵ_u według następującego wzoru, podanego w normie [3.30]:

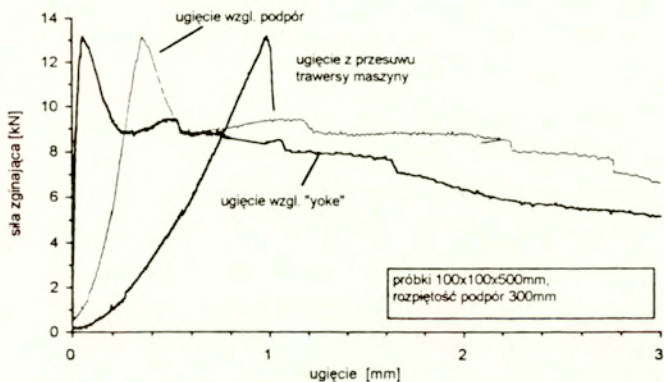
$$\epsilon_u = (108 d_m h) / (23 l_b^2)$$

gdzie h oznacza wysokość belki, l_b - rozpiętość belki, natomiast d_m oznacza ugięcie belki przy maksimum obciążenia zginającego.

W serii badań próbek wykonanych metodą wylewania określone zostały równocześnie dwa parametry odkształcalności granicznej ϵ_{∞} i ϵ_u . Pozwoliło to na oszacowanie różnic wynikających z poczynionego przy wyprowadzaniu powyższego wzoru założenia upraszczającego o liniowosprężystym zachowaniu się materiału na poziomie wytrzymałości.

Przy tej samej procedurze badawczej wyznaczono dwa parametry wytrzymałościowe GRC: wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu, f_{∞} oraz granicę proporcjonalności przy zginaniu, f_{cr} . Przez wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu f_{zg} rozumie się umowną wartość naprężenia obliczonego na podstawie maksymalnego obciążenia, stosując uproszczone wzory wytrzymałościowe.

Warto zwrócić uwagę na efekt dokładności pomiaru ugięcia elementu zginanego na parametry odporności na pękanie przy zginaniu. Jak pokazano w pracach dotyczących fibrobetonów z włóknami stalowymi [3.18]-[3.21] oraz [3.49]-[3.50], różnice wartości ugięcia przy końcu zakresu odkształceń liniowych mogą różnić się nawet o rząd wielkości, w zależności od metody pomiaru. Na rys. 3.8 przedstawiono przykłady uzyskanych przez autora wykresów 4-punktowego zginania próbek fibrobetonowych. Pomiar ugięcia belki w środku rozpiętości przeprowadzony został przy użyciu uchwytu pokazanego na rys. 3.6 albo bezpośrednio na próbce względem podstawy podpór. Pokazano również fragment wykresu uzyskanego na podstawie przesuwu trawersy maszyny wytrzymałościowej. Tylko wyniki pomiarów przy użyciu "yoke" można uznać za miarodajne, bowiem w pozostałych przypadkach pomiar obejmuje też efekty uboczne. Wówczas, gdy interpretacja wyników wymaga posługiwania się ugięciem przy zarysowaniu, popełniany błąd może sięgać rzędu wielkości, co uniemożliwia porównania wyników badań uzyskanych przy skrajnie różnych dokładnościach pomiaru ugięć.



Rys. 3.8 Przykładowe wykresy obciążenia w funkcji ugięcia próbki z betonu z włóknami stalowymi przy różnych sposobach określania ugięcia

3.3 Wytrzymałość na uderzenie

3.3.1 Metody badań opisane w literaturze technicznej

Badania wytrzymałości na uderzenie próbek GRC przy użyciu młotów wahadłowych prowadzone były przy zastosowaniu młotów typu Charpy'ego lub Izoda, [3.51], [3.52]. Wskutek uderzenia w przyrządczny element próbny następuje jego zniszczenie i wyhamowanie młota, mierzone zmianą jego pozycji przed i po uderzeniu. Zmierzony spadek energii potencjalnej młota przypisuje się w całości energii zużytej na zniszczenie elementu próbnego i po przeliczeniu energii na jednostkę przekroju poprzecznego próbki uzyskiwana jest miara wytrzymałości na uderzenie.

Metody badań udarowości fibrobetonów przy użyciu np. młotów rotacyjnych [3.31], młotów wahadłowych wyposażonych w układy pomiarowe siły uderzenia [3.53], czy też urządzeń typu spadowego, np. [3.54], nie rozpowszechniły się w odniesieniu do kompozytów GRC. Wyjątkiem jest tu metoda opracowana przez autora i opisana w [3.55]-[3.57], w której zastosowano próbki płytkowe, podobnie jak w badaniach cienkościennych elementów z tworzyw sztucznych, czy z kompozytów azbestowo-cementowych [3.54]. Metodyczne aspekty stosowania młotów wahadłowych wyposażonych w układy pomiarowe siły uderzenia omówniono w [3.58] w zastosowaniu do próbek GRC, zauważając jednocześnie większy wpływ starzenia w odniesieniu do wytrzymałości na uderzenie niż wytrzymałości

na zginanie w badaniach statycznych.

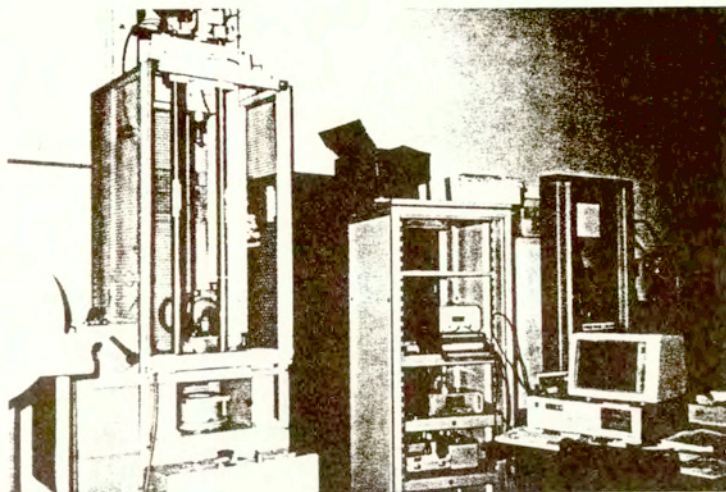
3.3.2 Stosowana metodyka badań

Elementy próbne wykonywano w postaci kwadratowych płyt o boku 1 m i grubości około 12 mm metodą natryskiwania (por.3.2.2.1). Po 28-dniowym okresie dojrzewania z płyt wycięte zostały próbki do badań w postaci kwadratowych płytek 170 x 170 mm o różnych grubościach. Założone grubości płytek 10, 7 i 4 mm uzyskano na drodze szlifowania. Po upływie 28 dni od wykonania część próbek poddano badaniom udarowym, a część poddano procesowi przyspieszonego starzenia w wodzie o temperaturze 50 °C przez 28 dni, 56 dni lub 84 dni i dopiero wówczas poddano badaniom udarowym. Liczba próbek każdego badanego kompozytu w ustalonych warunkach badania wynosiła pięć.

Badania udarowe przeprowadzono przy użyciu młota udarowego typu spadowego (rys.3.8) wyposażonego w układy pomiaru siły uderzenia oraz fotokomórkę do pomiaru prędkości uderzenia, uruchamiającą proces rejestracji. Jak pokazano na rys. 3.9, bijak młota spadający wzdłuż dwóch kolumn prowadzących, miał zakończenie półkoliste. Uderzenie bijakiem następowało poprzecznie, w środku próbki płytkowej, podpartej lub zamocowanej na obwodzie wzdłuż okręgu.

Stosowano standardowe parametry uderzenia: wysokość spadania bijaka 1,0m, podparcie próbki: swobodne, grubość próbki 10mm. W ramach weryfikacji metodyki badawczej, oprócz wymienionych standardowych warunków uderzenia, sprawdzono także wpływ prędkości uderzenia (wysokość spadania 0,6m i 2,4m), grubości próbki (4mm i 7mm) oraz warunków podparcia próbki w postaci zamocowania na obwodzie. Próbkę umieszczano w maszynie poprzecznie do kierunku uderzenia na podporze o kształcie pierścieniowym. Warunki badania odpowiadały płytom kołowym, swobodnie podpartym lub utwierdzonym, obciążonym centralnie spadającą masą. Młot o masie 20 kg zakończony był bijakiem o kształcie kulistym, wyposażonym w układ pomiarowy siły uderzenia. Układ pomiaru prędkości uderzenia zbudowany został przy użyciu fotokomórki.

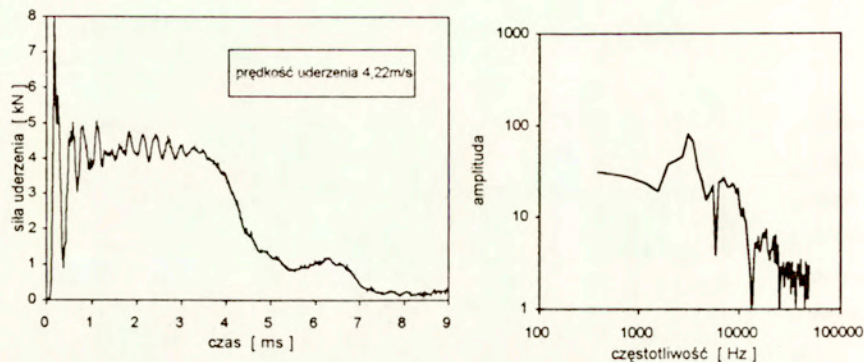
Do rejestracji siły uderzenia zastosowano komputerowy system zbierania danych pomiarowych, zbudowany na bazie 12-bitowej karty przetwornika analogowo-cyfrowego DAS-40 G2 (Keithley Metrabyte) i komputera PC. Stosowana prędkość próbkowania wynosiła 100kHz przy wykorzystaniu bezpośredniego dostępu do pamięci komputera (DMA). Obsługę systemu rejestracji danych, jak również analizę wyników badań umożliwiło oprogramowanie w systemie ASYST (Keithley). Wszystkie badania wykonał autor w Ecole des Mines de Saint Etienne.



Rys. 3.8 Widok młota udarowego typu spadowego oraz zestawu pomiarowo-rejestacyjnego



Rys. 3.9 Widok bijaka i próbki umieszczonej na podporach



Rys.3.10 Przykładowy wynik badania udarowego: przebieg siły uderzenia w czasie oraz jego charakterystyka częstotliwościowa

Przykładowy wynik badania udarowego pokazano na rys.3.10, w formie przebiegu siły uderzenia (P) w czasie (t). Stosując numeryczne całkowanie funkcji $P(t)$ uzyskano określenie zmiany energii kinetycznej młota (E_{kin}) podczas zderzenia zgodnie z następującym wzorem [3.53]:

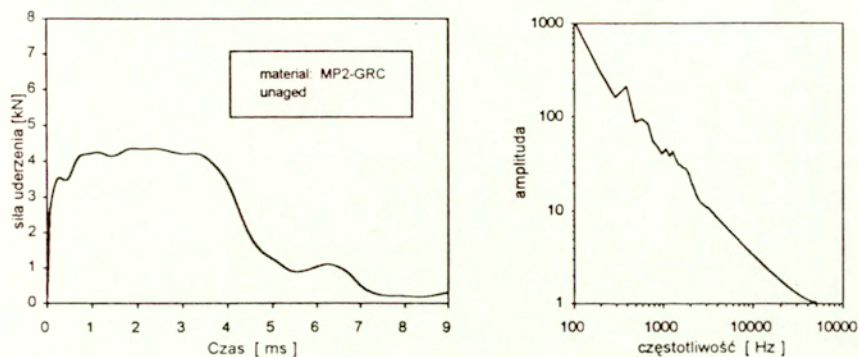
$$E_{kin} = \frac{1}{2}m \left[v_i^2 - \left(v_i - \frac{1}{m} \int_0^t P dt \right)^2 \right] \quad (1)$$

- tu: E_{kin} - zmiana energii kinetycznej młota
 m - masa młota
 v_i - prędkość uderzenia
 $\int_0^t P dt$ - pole powierzchni pod wykresem $P(t)$

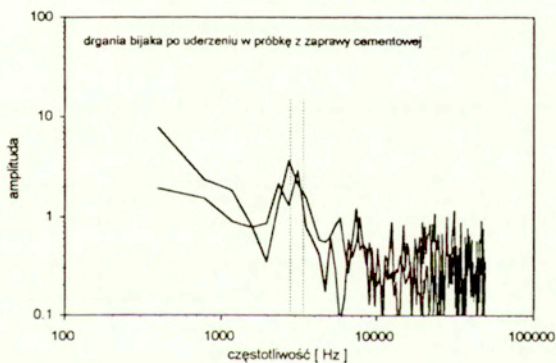
Bilans energetyczny w czasie zderzenia uzasadnia traktowanie pracy zużytej na zniszczenie próbki W , jako równej zmianie energii kinetycznej bijaka E_{kin} , pod warunkiem, że dodatkowe mechanizmy absorpcji energii mają znikome znaczenie. Obliczając pole powierzchni pod kompletnym wykresem $P(t)$, tj. do momentu całkowitego przebicia próbki, uzyskuje się określenie pracy W , potrzebnej do zniszczenia badanego elementu.

Zaburzenia przebiegu siły uderzenia, widoczne w pierwszej fazie uderzenia na rys. 3.10, zostały zidentyfikowane jako efekty drgań sprężystych bijaka oraz efekty inercyjne, [3.47] i [3.56]. Dzięki analiza Fouriera w zastosowaniu do przebiegu siły uderzenia udało się wyodrębnić częstotliwości drgań, wywołanych zaburzeniami. Zastosowanie numerycznej filtracji w celu usunięcia zaburzeń pozwoliło

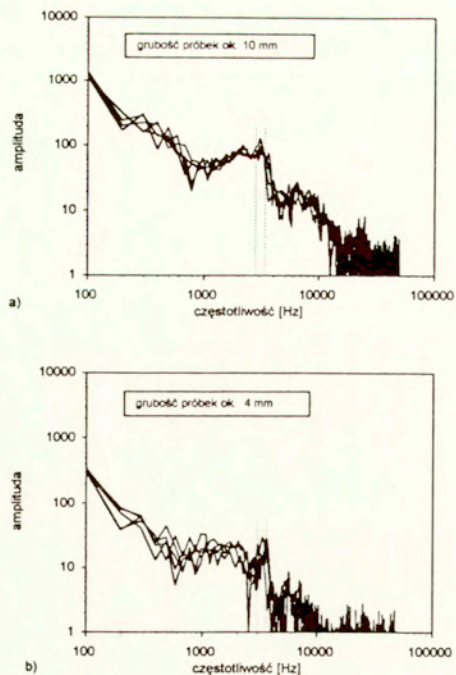
na uzyskanie charakterystyki pokazanej na rys. 3.11. Praca W_i potrzebna do zniszczenia badanej próbki, nie ulega zmianie wskutek filtracji zaburzeń siły uderzenia. Zatem wielkość W_i traktowana może być jako miara wytrzymałości na uderzenie charakteryzująca badane materiały.



Rys.3.11 Efekt filtracji przebiegu siły uderzenia w czasie wg rys. 3.10 oraz charakterystyka częstotliwościowa



Rys. 3.12 Spektrum częstotliwości drgań bijaka wywołanych uderzeniem w próbkę z zaprawy cementowej (grubość próbki ok. 10 mm)



Rys. 3.13 Spektrum częstotliwości przebiegu siły uderzenia w próbkach o grubości 10mm i 4 mm

Poniziej omówiono sposób postępowania przy analizie Fouriera w zastosowaniu do przebiegów siły uderzenia. Aby wyodrębnić zaburzenia harmoniczne wywołane drganiami bijaka lub próbki przeanalizowano częstotliwości drgań własnych bijaka oraz drgań własnych próbki. Doświadczalnie wyznaczono drgania własne bijaka poprzez rejestrację sygnału siły uderzenia wskutek uderzenia narzędziem w bijak (tj. bez użycia próbki) oraz wskutek uderzenia bijakiem w próbkę z materiału kruchego (zaprawy cementowej). Na podstawie częstotliwościowej charakterystyki siły pokazanej na rys. 3.12, można wyodrębnić częstotliwość dominującą ok. 3,1-3,2 kHz, stwierdzoną przy zastosowaniu obu sposobów wzbudzenia drgań bijaka.

Na podstawie sprężystej analizy drgań płyt kołowych [3.59] można zauważyć, że częstotliwość drgań własnych jest proporcjonalna do grubości płyty oraz że częstości drgań płyt zamocowanych na

obwodzie są wyższe niż w przypadku płyt swobodnie podpartych. Gdyby drgania własne próbek płytkowych były źródłem zaburzeń harmonicznego przebiegu siły uderzenia, to zmiana grubości próbek lub warunków jej podparcia powinna znaleźć odzwierciedlenie w istotnym przyroście częstości zaburzeń. Na rys. 3.13 a i b przedstawiono częstotliwościową charakterystykę siły uderzenia w przypadku serii próbek o grubości ok. 10 mm i ok. 4 mm. Pomimo znacznej różnicy grubości próbek nie stwierdzono istotnej zmiany charakterystyki częstotliwościowej. Podobnie nie stwierdzono wpływu zmiany warunków podparcia, porównując przebiegi siły uderzenia próbek swobodnie podpartych i utwierdzonych na obwodzie. Przy różnych grubościach próbek i różnych warunkach podparcia stwierdzono dominującą częstość drgań, ok. 3,2 kHz, zidentyfikowaną wcześniej jako charakterystyczną dla drgań bijaka. Dzięki identyfikacji źródła zaburzeń przebiegu siły uderzenia można było zastosować numeryczną filtrację i uzyskać przebiegi siły uderzenia wolne od zaburzeń.

3.4 Moduł sprężystości

Sposoby badania modułu sprężystości na rozciąganych próbkach GRC, a także na próbkach zginanych, opisano w pracy [3.58]. W ramach programu badawczego zrealizowanego przez autora w IPPT PAN moduł sprężystości kompozytów GRC wyznaczano dwoma sposobami:

(a) metodą rezonansową przy użyciu urządzenia "GrindoSonic MK-5i" prod. belgijskiej, według zasad normy ASTM C 1259 [3.60] oraz NBN B15-230 [3.61],

(b) metodą analizy wykresów obciążenia w funkcji ugięcia belek zginanych wg procedury w Roz. 3.2. Moduł sprężystości wyznaczony wg (a) jest modulem "dynamicznym", podczas gdy metoda (b) pozwala na uzyskanie modułu "statycznego". W obu przypadkach badano elementy zginane, a więc określony w ten sposób moduł sprężystości można uznać za adekwatny do projektowania zginanych elementów fibrobetonowych.

Metoda rezonansowa przy użyciu urządzenia GrindoSonic polegała na impulsowym wzbudzeniu drgań sprężystych elementu próbnego i pomiarze częstości drgań własnych, por. np [3.62]. Do obliczenia modułów na podstawie zmierzonych częstości drgań elementów próbnych używano programu EMOD v 9.15 dostarczonego przez producenta aparatury. Iteracyjna procedura obliczeniowa wykorzystywała zależności podane w [3.63]. Do badania stosuje się na ogół próbki pryzmatyczne, w przypadku omawianych badań były to próbki o wymiarach 14x49x225 mm. Urządzenie umożliwiało pomiar częstości przy trzech sposobach drgań próbki: przy drganiach zginających, drganiach skrętnych i drgania podłużne. Wywołanie żądanej formy drgań wymagało

podparcia elementu próbnego w przewidywanych węzłach oraz przyłożenia miernika piezoelektrycznego w kierunku oczekiwanych drgań. Pomiar przeprowadzono wywołując drgania giętne oraz drgania skrętne, uzyskując się w ten sposób dwie cechy sprężyste materiału: E_n - moduł sprężystości przy zginaniu, oraz G - moduł odkształcenia postaciowego. Na tej podstawie obliczany był później współczynnik Poissona, przy czym korzystano ze znanych zależności teorii sprężystości. Liczba próbek w każdej serii wynosiła pięć.

Analiza wykresów zginania belek polegała na wykorzystaniu znanej w wytrzymałości materiałów zależności między ugięciem i obciążeniem elementu zginanego:

$$d = \frac{23Pl^3}{108E_s b h^3}$$

tu d - ugięcie belki, P - obciążenie zginające, l_b - rozpiętość między podporami, E_s - moduł sprężystości, b - szerokość belki, h - wysokość belki. Po przekształceniu powyższego wzoru, nadano mu formę przyrostową tak, aby określał tzw. moduł sieczny:

$$E_s = \frac{23l^3 \Delta P}{108bh^3 \Delta d}$$

tu ΔP i Δd oznaczają odpowiadające sobie przyrosty siły i ugięcia belki.

Wyniki badań na próbkach przed i po ich starzeniu są podane i przeanalizowane w Rozdz. 5.5.

3.5 Publikacje cytowane

- 3.1 Wnuk, M.P., Podstawy mechaniki pękania, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1981, 356 s.
- 3.2 Broek, D., Elementary Engineering Fracture Mechanics, Noordhoff International Publishing, Leyden, 1974, 408p.
- 3.3 Brandt, A.M., Toughness of fibre reinforced cement based materials, Archives of Civil Engineering, Vol. XLII, 4, 1996, 471-493.
- 3.4 Hannant, D.J., Hughes, D.C., Kelly, A., Toughening of cement and other brittle solids with fibres, Philosophical Transactions of Royal Society, A310, 1983, 175-190.
- 3.5 Karihaloo, B., Fracture Mechanics and Structural Concrete, Longman, Harlow, 1995, 330p.
- 3.6 Brandt, A. M., Kasperkiewicz, J., Glinicki, M.A., Metody zwiększania odporności na pęknięcie i sposoby oceny kruchości betonów i betonów specjalnych, Załącznik do Raportu końcowego, Projekt Badawczy KBN Nr. 7 TO7E 065 10, maszynopis, luty 1999, 19s.
- 3.7 Radomski, W., Właściwości fibrobetonu pod obciążeniem uderzeniowym, Politechnika Warszawska, Warszawa, 1982, 287 s.

- 3.8 Kasperkiewicz, J., Skarendahl, A., Toughness estimation in FRC composites. CBI Report, 4.90, CBI, Stockholm, 1990, 52 p.
- 3.9 ASTM, Standard Test Method for Flexural Toughness and First-Crack Strength of Fiber-Reinforced Concrete (Using Beam with Third-Point Loading), C 1018-94, 1994.
- 3.10 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Investigation of the flexural toughness of fibre reinforced composites (FRC), Archives of Civil Engineering, 1999, w druku.
- 3.11 Barr, B.I.G., Hasso, E.B.D., A study of toughness indices, Mag Concrete Res., 37, 1985, 162-73.
- 3.12 RILEM Technical Committee 49 TFR, Draft recommendations : Testing methods for fibre reinforced cement-based composites. Materials and Structures, Vol. 17, No 102, 1984, 441-456.
- 3.13 Recommendation for Design and Construction of Steel fiber Reinforced Concrete, Japan Society of Civil Engineers, Concrete Library, No 3, 1984, 1-74.
- 3.14 Essais des bétons renforcés de fibres - Essai de flexion sur éprouvettes prismatiques. Norme Belge NBN B 15-238, INB 1992, 1-9
- 3.15 Kucharska, L., Logoń, D., The influence of fly ash on rheological and mechanical properties of cement mortars reinforced with pitch-based carbon fibres, in: Brittle Matrix Composites 5, A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall eds., Bigraf and Woodhead Publ., Warsaw 1997, 113-122.
- 3.16 ACI Committee 544, Fiber Reinforced Concrete, ACI 544.1R-96, American Concrete Institute, 1996, 66s.
- 3.17 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Flexural behaviour of concrete elements reinforced with carbon fibres. in "High Performance Fiber Reinforced Cement Composites", edited by H.Reinhardt & A.Naaman, E&FN SPON - Chapman & Hall, London, 1992, 288-299.
- 3.18 Brandt, A.M., Brzezicki, J., Glinicki, M.A., Kasperkiewicz, J., Marks, M., Potrzebowski, J., Sobczak, M., Właściwości mechaniczne betonu natryskowego, Opracowanie na zlecenie COBRBI Hydrobudowa - Warszawa, IPPT PAN, Warszawa, 1994.
- 3.19 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Potrzebowski, J., Application of FRC in construction of the underground railway system. Cement and Concrete Composites, Vol 18, No 5, 1996, 305-312.
- 3.20 Brandt, A.M., Kasperkiewicz, J., Glinicki, M.A., Podstawy stosowania fibrobetonów z włóknami stalowymi, wyd. PW Ekomet, Ozorków 1996, 66s.
- 3.21 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Potrzebowski, J., Karwacki, J., Ładyżyński, K., Wdrożenie prototypowego rozwiązania konstrukcji podtorza na szlakach i stacjach metra, METROPROJEKT, Warszawa, 1994, 39+57s
- 3.22 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Kasperkiewicz, J., Potrzebowski, J., Sobczak, M., Poszukiwanie

- optymalnego składu mieszanki do napraw konstrukcji betonowych, IPPT PAN, Warszawa, 1994.
- 3.23 Brandt, A.M., Kasperkiewicz, J., Glinicki, M.A., Marks, M., Comparison of two types of steel fibres for SFRC, IPPT PAN, Warszawa, 1995, 148s.
- 3.24 Brandt, A.M., Brzezicki, J., Glinicki, M.A., Kasperkiewicz, J., Marks, M., Sobczak, M., Badania właściwości mechanicznych fibrobetonów z włóknami stalowymi Ekomet, IPPT PAN, Warszawa, 1997, 53s.
- 3.25 Brandt, A.M., Kasperkiewicz, J., Glinicki, M.A., Kierunki zastosowań włókien stalowych Drumet jako uzbrojenia rozproszonego betonów i zapraw cementowych, IPPT PAN, Warszawa, 1997, 49s.
- 3.26 RILEM Draft Recommendation: Determination of fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend tests on notched beams, *Materials and Structures*, 18, 1985, 285-291.
- 3.27 Woliński, Sz., Hordijk, D.A., Reinhardt, H.W., Influence of aggregate size on fracture mechanics parameters of concrete, *Int. Journal Cement Composites and Lightw. Concrete*, 1987, 2, 95-103.
- 3.28 Kasperkiewicz, J., Stroeven, P., Dalhuizen, D., Fracture behaviour of plain concrete in bending, *Brittle Matrix Composites 2*, ed. A.M.Brandt and I.H.Marshall, Elsevier, London 1988, 506-515.
- 3.29 Brzezicki, J., Wpływ kształtu ziaren kruszywa na właściwości mechaniczne betonu, Praca doktorska, IPPT PAN, Warszawa 1997, 194s.
- 3.30 CEN, Test method for glass-fibre reinforced cement, EN 1170-5, 1997 (pPN-EN1170-5 Prefabrykaty betonowe. Metoda badania betonu zbrojonego włóknem szklanym. Pomiar wytrzymałości na zginanie, "Badanie pełne", 12s.)
- 3.31 Radomski, W., Application of the rotating impact machine for testing fibre reinforced concrete, *Int. Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Vol.3, No.1, 1981,3-12.
- 3.32 Jamróży, Z., Drutobeton, Politechnika Krakowska, Kraków 1985, 108s.
- 3.33 Glinicki, M.A., Radomski, W., Badanie postaci zniszczenia płyt fibrobetonowych obciążanych uderzeniami, *Archiwum Inżynierii Lądowej*, Tom 32, Nr 3/1986, 483-502.
- 3.34 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Marks, W., Optimization of cement based composites reinforced with carbon fibres, in: "Textile Composites in Building Construction", edited by P.Hamelin and G.Verchery, Pluralis, Paris, 1992, Part 1, 17-28.
- 3.35 Glinicki, M.A., Marks, W., Optymalizacja wielokryterialna hybrydowego uzbrojenia włóknistego materiału kompozytowego, XXXVIII Konf. KILiW i KN PZITB, Krynica 1992, Tom 3, 25-30.
- 3.36 Glinicki, M.A., Marks, W., Optymalizacja wielokryterialna hybrydowego uzbrojenia włóknistego, "Metody optymalizacji materiałów kompozytowych o matrycach cementowych", red. A.M.

Brandt, *Studia z Zakresu Inżynierii*, PWN, Warszawa, 1994, 198-206.

- 3.37 Glinicki, M.A., Marks, W., Multicriteria optimization of hybrid reinforcement, in: *Optimization Methods for Material Design of Cement Based Composites*, ed. A.M.Brandt, E&FN SPON, London, 1998, 215-220.
- 3.38 Zhu, W., Bartos, P.J.M., Effect of interfacial treatment on ageing durability and micro-fracture mechanics of glass fibre reinforced cement composites, *Proc. Workshop on Fiber Reinforced Cement and Concrete*, 28-30 July 1994, ed. R.N. Swamy and V.Ramakrishan, University of Sheffield, 9p.
- 3.39 Leonard, S., Bentur, A., Improvement of the durability of glass fiber reinforced cement using blended cement matrix, *Cement and Concrete Research*, Vol.14, 1984, 717-728.
- 3.40 Marikunte, S., Aldea, C.M., Shah, S.P., Matrix modification to improve durability of glass fiber reinforced cement composites, *Brittle Matrix Composites 5*, A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall (editors), Woodhead Publ. Ltd./ Bigraf, Cambridge and Warsaw, 1997, 90-102.
- 3.41 Mobasher, B., Shah, S.P., Test parameters for evaluating toughness of glass-fiber reinforced concrete panels, *ACI Materials Journal*, Vol.86, No.5, 1989, 448-458.
- 3.42 Soroushian, P., Tili, A., Yohena, M., Tilsen, B.L., Durability characteristics of polymer-modified glass fiber reinforced concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.90, No.1, 1993, 40-49.
- 3.43 Francois-Brazier, J., Caractérisation de la tolérance à l'endommagement et de la durabilité des composites ciment-verre par les essais de flexion avec des cycles de chargement-déchargement. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon, 1991, 274p.
- 3.44 Igarashi, S., Kawamura, M., Durability and microstructure of glass fiber reinforced concretes produced by premixing, *Concrete Library of JSCE*, No.21, June 1993, 125-141.
- 3.45 Bergström, S.G., Gram, H.-E., Durability of alkali-sensitive fibres in concrete, *Int. Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Vol.6, No.2, 1984, 75-80.
- 3.46 ASTM, Standard Test Methods for: Flexural properties of thin-section glass-fiber-reinforced concrete (using simple beam with third-point loading), C 947-81, 1981.
- 3.47 Glinicki, M.A., Impact tests on glass fibre reinforced cement plates, *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne*, Saint Etienne, 1992, 162p.
- 3.48 praca zbiorowa, Keithley ASYST Technical Reference Manuals, Module 1-4, Asyst Software Technologies, Rochester, 1990.
- 3.49 Banthia, N., Trottier, J.-F., Concrete reinforced with deformed steel fibres, Part II: toughness characterization, *ACI Materials Journal*, Vol.92, 1995, 146-154.

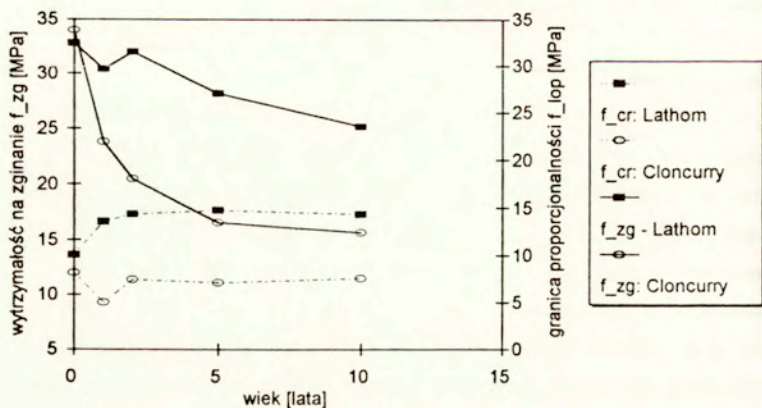
- 3.50 Mindess, S., in., Standard testing, in: High Performance Fiber Reinforced Cement Composites 2, ed. by A.E. Naaman and H.W. Reinhardt, E&FN Spon, London, 1996, 383-421.
- 3.51 Singh, B., Walton, P.L., Stucke, M.S., Test methods used to measure the mechanical properties of fibre cement composites at the Building Research Establishment, Proc. RILEM Symposium on Testing and Test Methods of Fibre Cement Composites, Sheffield, ed. R.N. Swamy, The Construction Press, Lancaster, 1978, 377-387.
- 3.52 Bijen, J., Durability of some glass fiber reinforced cement composites, *ACI Journal*, Vol. 80, No. 4, 1983, 305-311.
- 3.53 Hibbert, A.P., Hannant, D.J., Impact resistance of fibre concrete, U.K. Transport and Road Research Laboratory, Report SR 654, Crowthorne, 1981, 25p.
- 3.54 Bentur, A., Mindess, S., Yan, C., Behaviour of thin sheet FRC under impact loading, Thin Section Fiber-Reinforced Concrete and Ferrocement, ed. J.I. Daniels and S.P. Shah, ACI SP-124, American Concrete Institute, Detroit, 1990, 405-420.
- 3.55 Glinicki, M.A., Vautrin, A., François-Brazier, J., Soukatchoff, P., Impact performance of glass fibre reinforced cement plates subjected to accelerated ageing, Proc. 9th International Congress of GRCA, Copenhagen, June 14-17 1993, 1/1/I-1/1/X.
- 3.56 Glinicki, M.A., Vautrin, A., Soukatchoff, P., François-Brazier, J., Plate impact testing method for GRC materials, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 16, 1994, 241-251.
- 3.57 Glinicki, M.A., Impact characterization of advanced GRC composites. 30th Polish Solid Mechanics Conference, IPPT PAN, Zakopane, September 1994, p. 102 (abstract).
- 3.58 Mobasher, B., Shah, S.P., Test parameters for evaluating toughness of glass-fiber reinforced concrete panels, *ACI Materials Journal*, Vol. 86, No. 5, 1989, 448-458.
- 3.59 Liew, K.M., Frequency solutions for circular plates with internal supports and discontinuous boundaries, *Int. Journal Mechanical Science*, Vol. 34, 1992, 511-520.
- 3.60 ASTM C 1259, test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration.
- 3.61 Norme Belge NBN B15-230: Proeven op beton; niet destructieve proeven; meting van de resonantie frequentie, Brussels 1976.
- 3.62 Heritage, K., Frisby, C., Wolfenden, A., Impulse excitation technique for dynamic flexural measurements at moderate temperature, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 59, No. 6, June 1988, 973-974.
- 3.63 Spinner, S., Tefft, W.E., A method for determining mechanical resonance frequencies and for calculating elastic moduli from these frequencies, *Proceedings ASTM*, Vol. 61, 1961, 1221-1238.

4. Metody badań trwałości kompozytów

4.1 Metody naturalne

Celem badań trwałości kompozytów cementowych z włóknami jest określenie zmian właściwości fizycznych materiałów z upływem czasu w projektowanych warunkach eksploatacji. Nietrwałość kompozytów cementowych może być spowodowana oddziaływaniami zewnętrznymi (np. złożonymi procesami fizycznymi lub chemicznymi) lub przyczynami wewnętrznymi. Najczęściej jest to jednak kombinacja takich przyczyn. Pod wpływem zjawisk chemicznych lub fizyko-chemicznych, wywołanych oddziaływaniem środowiska otaczającego elementy z rozpatrywanego kompozytu, w materiałach mogą ujawniać się procesy korozyjne, wywołujące utratę pierwotnych właściwości materiału, [4.1].

Trwałość materiałów można badać metodami naturalnymi lub w sposób przyspieszony. Naturalne metody badania trwałości polegają na przetrzymywaniu elementów budowlanych w warunkach normalnej ich eksploatacji, i na okresowym sprawdzaniu cech fizycznych i mechanicznych. W odniesieniu do kompozytów GRC wieloletnie badania trwałości w warunkach naturalnych zapoczątkowano już w latach 70-tych, a wyniki 10-letnich obserwacji przedstawione np. w [4.2]- [4.6] obejmują kompozyty z cementów portlandzkich; w pracach [4.7]-[4.8] omawiana jest trwałość kompozytów z cementu glinowego i cementów specjalnych. Badania metodami naturalnymi obejmowały rozmaite warunki klimatyczne, zarówno suche jak i wilgotne, o rozmaitych średnich temperaturach rocznych. Aby warunki naturalnego starzenia odpowiadały np. warunkom eksploatacji pokryć dachowych, elementy próbne montowano na rusztowaniu nachylnym pod kątem 45 stopni w kierunku południowo-wschodnim [4.6]. Na rysunku 4.1 pokazano przykładowe wyniki badań starzenia metodami naturalnymi kompozytów cementowych z włóknami szklanymi w dwóch różnych klimatach: w miejscowości Lathom (Wielka Brytania), w której średnia temperatura roczna wynosi 10,1 °C oraz w miejscowości Cloncurry (Australia), w której średnia roczna temperatura wynosi 25,3°C. W obu rodzajach wilgotnego klimatu stwierdzono stopniowy spadek wytrzymałości kompozytu na zginanie z upływem czasu, przy czym wzrastającej średniej temperaturze otoczenia odpowiadał większy obserwowany spadek wytrzymałości. W innych badaniach metodami naturalnymi, [4.9], stwierdzono, że w warunkach środowiska suchego nie obserwuje się pogarszania właściwości wytrzymałościowych kompozytów. Oba powyższe spostrzeżenia, wynikające z badań metodami naturalnymi, stanowiły ważne wskazówki do późniejszego opracowania metodyki badań przyspieszonych. Warto tu wyjaśnić, że właściwości mechaniczne kompozytu, określane po upływie 28-dniowej pielęgnacji, zasadniczo nie odbiegającej od typowej pielęgnacji próbek z betonu, przyjęło się nazywać właściwościami



Rys.4.1 Wpływ czasu naturalnego starzenia na wytrzymałość próbek z kompozytów cementowych z włóknami szklanymi [4.3]

wyjściowymi lub doraźnymi, natomiast materiał badany w wieku 28 dni bywa określany jako "młody" (*ang. young*). Przed upływem 28 dni właściwości GRC bywają badane jedynie w celu kontroli procesów produkcyjnych.

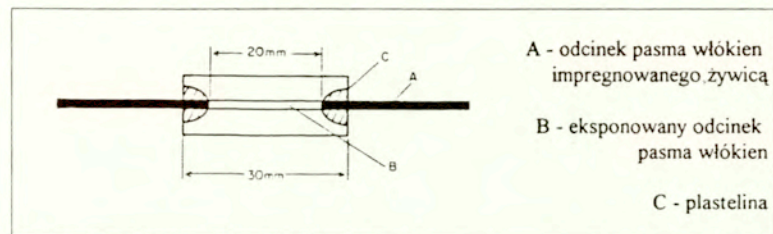
4.2 Metody przyspieszone

Metody przyspieszone pozwalają uzyskać ocenę trwałości materiału już w okresie od kilku do kilkudziesięciu dni. Badania trwałości prowadzone metodami przyspieszonymi dotyczą zazwyczaj zmian cech mechanicznych, fizykochemicznych lub chemicznych, wywołanych przechowywaniem próbek materiału w środowisku agresywnym, np. ciekłym lub gazowym, często w połączeniu z podwyższoną lub obniżoną temperaturą, stałą lub cyklicznie zmienną, np. [4.10]. Zasadniczym problemem metodycznym w badaniach przyspieszonych jest określenie korelacji między wynikami badań przyspieszonych i badań naturalnych, a więc możliwości transpozycji wyników do rzeczywistych warunków eksploatacji.

Trwałość włókien

Badania odporności włókien szklanych na korozję alkaliczną w zacynie cementowym przeprowadza się według międzynarodowych zaleceń [4.11]. Pasma włókien szklanych zatapia się w zacynie cementowym, jak pokazano to na rys.4.2. Po twardnieniu zacynu w temperaturze 20-25°C i

wilgotności względnej 90-100% w ciągu 24 godzin, próbkę pasma włókien umieszcza się w wodzie o podwyższonej temperaturze (80 °C lub 50°C). Po upływie założonego czasu przyspieszonego starzenia, należy określić wytrzymałość pasma włókien na rozciąganie i porównać ją z wytrzymałością wyjściową, czyli wytrzymałością określoną przed zapoczątkowaniem procesu starzenia. Przykładowo, na podstawie zaleceń amerykańskiego Precast/Prestressed Concrete Institute PCI [4.12], wytrzymałość pasma włókien szklanych przeznaczonych do stosowania w kompozytach cementowych nie powinna być mniejsza niż 331 MPa po przyspieszonym starzeniu w wodzie w temperaturze 80 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$) w ciągu 96 ± 1 godzin.



Rys 4.2 Próbkę pasma włókien szklanych w zaczynie (*ang. strand in cement, SIC*)

W Tabelicy 4.1 podano przykłady wyników badania trwałości pasm włókien szklanych w zaczynie cementowym, przeprowadzonych według omówionej metody na podstawie [4.13]. Wytrzymałość na rozciąganie pasm włókien szklanych typu Zongyan (zawartość ZrO_2 około 15%, por. Tablica 2.1) badano w temperaturze 50°C i 80°C. W wyniku przyspieszonej korozji włókien stwierdzono spadek ich średniej wytrzymałości na rozciąganie do poziomu 31-36% wytrzymałości wyjściowej. Jak widać trudno w tym przypadku mówić o włóknach "alkaliopornych", raczej właściwe jest określenie włókien o podwyższonej odporności na alkalia. Niemniej jednak końcowa wytrzymałość pasm włókien poddanych przyspieszonej korozji alkalicznej spełnia wspomniane wcześniej wymagania sformułowane w zaleceniach PCI (wszystkie wartości powyżej 331 MPa).

Warto nadmienić, że do celów precyzyjnego określenia odporności szkła na alkalia rozwinięto w Polsce zmodyfikowaną metodę prozkową [4.14]. Odporność na działanie alkaliów określano jako odporność na działanie ługu sodowego, i mierzono ubytkiem masy próbki w stosunku do masy wyjściowej. Zastosowanie tej precyzyjnej metody pozwoliło na zaproponowanie nowych składów szkła o odporności przewyższającej odporność szkła cyrkonowego znanego jako CemFIL-1 (por. Tablica 2.1), aczkolwiek podatność na rozwłóknianie niektórych z tych szkieł była niewystarczająca.

Odwolując się do Rozdziału 2 trzeba tu wyjaśnić, że pod pojęciem podatności na rozwłóknianie kryje się istotna właściwość technologiczna, warunkująca stabilność procesu produkcji włókien metodą ciągłą.

Tablica 4.1 Wyniki badania trwałości włókien szklanych w zaczynie cementowym: wytrzymałość pasm włókien w funkcji temperatury i czasu starzenia na podstawie [4.13]

Temperatura starzenia	Czas starzenia	Wytrzymałość pasma na rozciąganie	
		wartość średnia [MPa]	wsp. zmienności [%]
80 °C	0 godzin	997	9,2
	32 godziny	589	15,4
	64 godziny	450	8,5
	96 godzin	361	10,4
50 °C	0 dni	1122	9,7
	28 dni	412	11,6
	56 dni	361	10,6
	84 dni	342	14,2

Trwałość kompozytu

Przyspieszone metody określania trwałości kompozytów cementowych z włóknami szklanymi dotyczą badań wytrzymałościowych elementów próbnych, poddanych oddziaływaniu jednej z dwóch odmian warunków przyspieszających wewnętrzną korozję kompozytów:

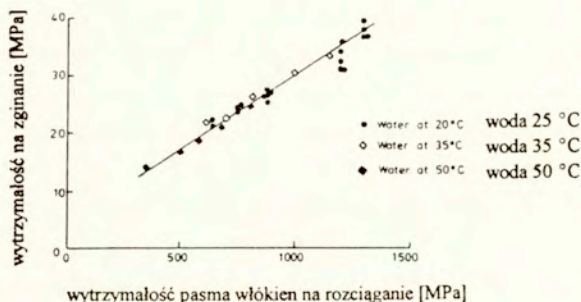
- (a) przechowywanie w wodzie o stałej temperaturze 50 °C przez okres do 84 dni według [4.15], a nawet do 365 dni, albo o temperaturze 60 °C przez okres 56 dni, co zalecają normy [4.16] i [4.17],
- (b) cykliczne moczenie w wodzie o temperaturze 20°C i suszenie w powietrzu o temperaturze 70°C, przy czym jeden cykl trwa 2 doby; norma [4.18] zaleca 50 takich cykli.

Metoda (a) opracowana w brytyjskim Building Research Establishment ma jak dotąd dominujące znaczenie, bowiem w toku wieloletnich badań starzeniowych GRC, o których już wspomniano, ustalona została wyraźna korelacja między warunkami starzenia naturalnego i przyspieszonego, przynajmniej w odniesieniu do kompozytów pierwszej generacji (por. Rozdział 2). Metoda cyklicznego moczenia i suszenia, znana wcześniej w odniesieniu do kompozytów azbestowo-cementowych, została zaadoptowana do kompozytów z włóknami szklanymi dopiero na początku lat 90-tych, dlatego jej odniesienie do starzenia naturalnego jest na razie poznane fragmentarycznie.

Oprócz wymienionych sposobów przyspieszania wewnętrznej destrukcji kompozytów, mogą być także stosowane testy oddziaływań klimatycznych, takie jak cykliczne zamrażanie-rozmrażanie, nawilżanie - suszenie czy nagrzewanie-chłodzenie, zgodnie ze wspomnianymi normami [4.16], [4.17], lub testy kompleksowe w komorach klimatycznych - testy symulujące rzeczywiste oddziaływania różnych czynników środowiska, np. [4.19]. Jednakże jak dotąd, kompleksowe testy klimatyczne były tylko incydentalnie stosowane w odniesieniu do kompozytów GRC, np. w krajach skandynawskich [4.20]. Natomiast badania mrozoodporności, często decydujące w zakresie badań trwałości betonów i zapraw cementowych bez włókien, mają mniejsze znaczenie w odniesieniu do kompozytów o relatywnie wysokiej zawartości włókien szklanych. Jak pokazano bowiem w pracach [4.21] i [4.22], włókna szklane cyrkonowe skutecznie hamują procesy destrukcji mrozowej zapraw cementowych. Także po przyspieszonym starzeniu kompozytów, poprzez przechowywanie w wodzie o temperaturze 50 °C przez okres do 26 tygodni, nie stwierdzono istotnego spadku odporności na cykliczne zamrażanie i odmrażanie. W tym kontekście należy stwierdzić, że zasadniczą rolą mikrobrojenia włóknistego w matrycy cementowej nie jest zapewnienie mrozoodporności (powszechnie stosowany jest zabieg napowietrzania), lecz efekt ten uzyskuje się niejako przy okazji, jako wynikający ze wzmocnienia kompozytu włóknami i ze zwiększenia jego odporności na pękanie. Dlatego też do badań o charakterze podstawowym, obejmujących zagadnienia trwałości kompozytów, stosuje się metody uwzględniające istotę procesów destrukcji wewnętrznej.

Warto zauważyć, że metoda badania wytrzymałości pasm włókien poddanych korozji alkalicznej w otoczeniu zaczynu cementowego, z założenia symuluje rzeczywiste warunki oddziaływania chemicznego i fizycznego na włókna szklane. Istotnym spostrzeżeniem wynikającym z badań [4.23] jest stwierdzenie związku między wynikami wytrzymałości kompozytów na zginanie i wytrzymałości pasm włókien na rozciąganie, jak zilustrowano to na rys. 4.3. Wykres dotyczący kompozytów zawierających wagowo 5% włókien szklanych, przedstawia wyniki badań przyspieszonych w rozmaitych temperaturach i sugeruje, że o długotrwałej wytrzymałości kompozytów decyduje przede wszystkim wytrzymałość włókien na rozciąganie.

Pomimo stosowania szkła cyrkonowego korozja alkaliczna włókien zachodzi w zaczynie cementowym znajdującym się w wilgotnym otoczeniu. Chociaż reakcja ta jest radykalnie zwolniona w porównaniu do reakcji występującej w wypadku szkła E [4.24], prowadzi mimo wszystko do redukcji wytrzymałości włókien i w konsekwencji do obniżenia wytrzymałości kompozytu.



Rys. 4.3 Zależność między wytrzymałością na zginanie kompozytów oraz wytrzymałością pasma włókien na rozciąganie, na podstawie badań przyspieszonych w różnych temperaturach

Zastosowana metoda badań przyspieszonych

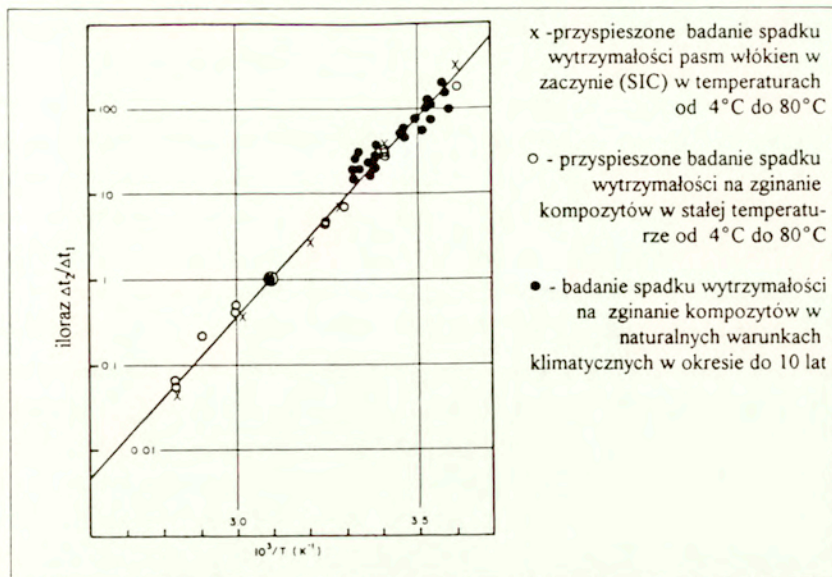
W programie badań kompozytów GRC prowadzonych przez autora w latach 1992-1998 zastosowano metodę przyspieszonego starzenia według omówionej koncepcji opracowanej w Building Research Establishment. Próbkę GRC przechowywano w wannie w wodzie o temperaturze 50°C, utrzymywanej automatycznie z dokładnością ± 1 °C. Okres przechowywania próbek w takich warunkach wyniósł 84 dni w badaniach realizowanych w kraju lub 28, 56 i 84 dni w badaniach prowadzonych we Francji.

4.3 Porównanie metod

Na podstawie zestawienia dostępnych wyników badań trwałości metodami naturalnymi i metodami przyspieszonymi można sformułować następujące spostrzeżenia:

- (1) Przechowywanie kompozytów w wodzie o stałej temperaturze między 50°C i 80°C prawidłowo oddaje charakter procesów starzeniowych, obserwowane zmiany wytrzymałości odpowiadają rezultatom naturalnego starzenia materiałów.
- (2) W odniesieniu do badanych kompozytów z włóknami szklanymi można wyznaczyć wielkość zwaną energią aktywacji, występującą we wzorze Arrheniusa na szybkość reakcji chemicznej (zob. poniżej). Stąd wynika możliwość wyznaczenia tzw. współczynników przyspieszenia reakcji, zależnych od temperatury, umożliwiających transpozycję wyników badań przyspieszonych do rzeczywistej skali czasu.
- (3) Na tej podstawie można przewidywać ewolucję wytrzymałości kompozytów z włóknami szklanymi z upływem czasu w różnych warunkach klimatycznych.

Uzyskane wyniki doświadczalne, pokazane na rys. 4.4, uzasadniają założenie, że obserwowany spadek wytrzymałości w czasie jest wynikiem reakcji alkalicznej włókien szklanych z zaczynem cemen-



Rys. 4.4 Znormalizowany wykres typu Arrheniusa na podstawie pomiarów spadku wytrzymałości w warunkach przyspieszonych wodzie o temperaturze 4-80°C oraz w warunkach starzenia naturalnego w 16 miejscowościach na całym świecie

towym, której szybkość zależy od temperatury. Aby wyjaśnić ten rysunek, trzeba odwołać się do wzoru Arrheniusa, ujmującego zależność stałej szybkości reakcji K od temperatury T (por. [4.25], [4.26]):

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

tu: E_a - energia aktywacji, A - stała zależna od prawdopodobieństwa wystąpienia zderzeń skutecznych między cząsteczkami, R - stała gazowa, równa 8,314 J/mol K.

Podstawiając w miejsce K prędkość spadku wytrzymałości w czasie w danej temperaturze T , wyrażoną w MPa/dobę, oraz przekształcając powyższy wzór otrzymuje się:

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2,303 R T}$$

Wybierając dwie różne temperatury, T_1 i T_2 , oraz oznaczając odpowiadające im dwie stałe prędkości K_1 i K_2 , można napisać następującą zależność

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2,303 R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

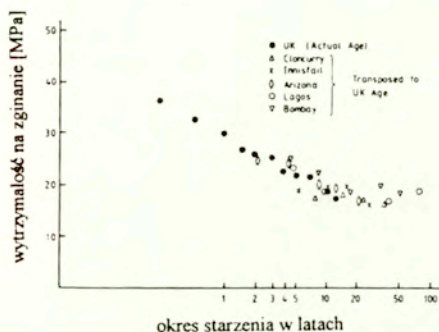
Stosunek prędkości K_1 i K_2 , przy ustalonym spadku wytrzymałości, równy jest ilorazowi $\Delta t_2/\Delta t_1$ czasu trwania reakcji odpowiednio w temperaturach T_2 i T_1 . Na osi pionowej wykresu na rys.4.4 przedstawiono iloraz $\Delta t_2/\Delta t_1$, gdzie temperatura T_1 wynosi 323 K (tzn 50 °C), a $T_2 \in <277 \text{ K}, 353 \text{ K}>$. Na osi poziomej natomiast odłożono temperaturę, zarówno średnią temperaturę roczną w danym klimacie, gdzie prowadzono badania starzenia naturalnego, a także temperaturę wody, stosowaną w badaniach przyspieszonych. Obserwacje, że zebrane wyniki badań układają się na takim wykresie według jednej prostej oznacza, że można zastosować tą samą wartość energii aktywacji zarówno w odniesieniu do zmian wytrzymałości pasma włókien, jak też do wytrzymałości na zginanie kompozytów poddanych przyspieszonemu starzeniu oraz wytrzymałości kompozytów poddanych starzeniu naturalnemu. Obserwowany rozrzut wyników przypisuje się różnicom wilgotności klimatu, chociaż są to efekty drugorzędne [4.2], i należy raczej podkreślić znakomitą zgodność wyników, uzyskanych przecież w tak rozmaitych warunkach starzenia. Na podstawie względnych przyrostów czasu, potrzebnego do wywołania efektów starzeniowych w danej temperaturze, pokazanych na rys.4.4, można wyznaczyć tzw. współczynniki przyspieszenia, wiążące czas przyspieszonego starzenia z przewidywanym czasem życia w danym klimacie. Typowe wartości współczynników przyspieszenia podano w Tabelcy 4.2, przyjmując w przypadku Polski temperaturę 8,5 °C - górną temperaturę z przedziału 6-8,5 °C, w którym mieszczą się średnie temperatury roczne w naszym kraju.

Tabela 4.2 Współczynniki przyspieszenia w temperaturze 50 °C w odniesieniu do różnych warunków klimatycznych

Kraj, miejscowość	Średnia temperatura roczna [°C]	Współczynnik przyspieszenia (mnożnik czasu w temperaturze 50 °C)
Wielka Brytania	10,4	101
USA - Nowy Jork	12	82
USA - Miami	24	18
Polska	8,5	130

Skutki starzenia naturalnego kompozytów w klimacie brytyjskim oraz w gorących klimatach, gdzie starzenie przebiega szybciej, przedstawiono na rys. 4.5. Średnie wyniki wytrzymałości na zginanie kompozytów poddanych starzeniu w Australii, USA, Nigerii i Indiach potraktowano tak, jak gdyby reprezentowały badania przyspieszone w odniesieniu do zimniejszego klimatu brytyjskiego. A zatem

wiek próbek eksponowanych w klimacie gorącym przeliczony został na ekwiwalentny wiek w klimacie brytyjskim, stosując współczynniki przyspieszenia obliczone na podstawie średniej temperatury rocznej. Uzyskano dobrą zgodność wyników oraz stwierdzono stabilizację długotrwałej wytrzymałości na zginanie, po początkowym szybkim spadku tej wytrzymałości w czasie.

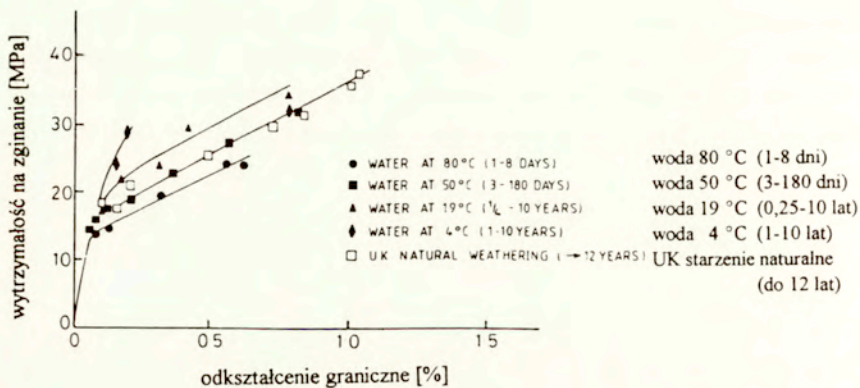


UK - faktyczny czas starzenia naturalnego

Cloncurry (Australia), Innisfail (Australia),
Arizona (USA), Lagos (Nigeria),
Bombay (Indie) - czas starzenia przeliczony
na czas w klimacie brytyjskim

Rys. 4.5 Zmiany wytrzymałości na zginanie w wyniku starzenia naturalnego w klimacie brytyjskim oraz w klimacie gorącym [4.23]

Omawiana dotąd korelacja efektów starzenia naturalnego i przyspieszonego dotyczyła wyłącznie wytrzymałości kompozytów. Aby rozważyć w jakim stopniu procedury przyspieszonego starzenia są reprezentatywne dla zmian odkształcalności granicznej kompozytów, w pracy [4.27] zestawiono te wartości z wytrzymałością na zginanie (Rys. 4.6). Zauważyć można, że odkształcalność graniczna kompozytów zależy od warunków przyspieszonego starzenia, np. na poziomie jednakowej wytrzymałości na zginanie 24 MPa uzyskuje się odkształcalność graniczną 0,13%, 0,25%, 0,43% lub 0,60%, odpowiednio w wodzie o temperaturze 4°C, 19°C, 50°C i 80°C. Oznacza to, że współczynniki przyspieszenia określone na podstawie zależności wytrzymałości od temperatury nie pozwalają na jednoznaczne przewidywanie zmian odkształcalności granicznej w całym stosowanym zakresie temperatur. Warto zauważyć, że wyniki starzenia w temperaturze 50 °C i w warunkach naturalnych klimatu brytyjskiego układają się wzdłuż jednej prostej. Przemawia to za zasadnością stosowania tej procedury przyspieszonego starzenia również w odniesieniu do odkształcalności granicznej kompozytów. Natomiast stosowanie temperatur wysokich do 80°C powoduje gwałtowne zmiany



Rys. 4.6 Wpływ starzenia na wytrzymałość na zginanie i odkształcalność graniczną przy zginaniu kompozytów cementowych z włóknami szklanymi [4.27]

wytrzymałości włókien, podczas gdy wytrzymałość matrycy wzrastająca z czasem hydratacji cementu nie zmienia się tak radykalnie.

Podczas starzenia naturalnego oba procesy odgrywają istotną rolę, tzn. zmiana odkształcalności granicznej kompozytu zależy zarówno od względnego spadku wytrzymałości włókien (i ich zawartości w kompozycie), jak też względnych zmian właściwości matrycy. Wzajemne relacje tych wielkości decydują o pojawieniu się zjawiska tzw. wielokrotnego zarysowania na powierzchni elementów zginanych. Dodatkowym argumentem przemawiającym za wyborem temperatury 50 °C jako temperatury przyspieszonego starzenia jest dobra korelacja wyników starzenia naturalnego i przyspieszonego w odniesieniu do granicy proporcjonalności f_{cr} kompozytów.

Adekwatność omówionych procedur przyspieszonego starzenia w odniesieniu do kompozytów o podwyższonej trwałości (o modyfikowanych matrycach czy modyfikowanych włóknach) może być faktycznie oceniona po sprawdzeniu korelacji z wynikami starzenia naturalnego. Dostępne wyniki badań starzenia naturalnego obejmują zaledwie okres kilku lat i nie pozwalają na wyciągnięcie definitywnych wniosków czy na opracowanie nowych (usprawnionych) procedur przyspieszonego starzenia. Dlatego przewidywanie trwałości kompozytów na podstawie badań przyspieszonych ma sens przede wszystkim porównawczy, pozwala ono oceniać nowe kompozycje materiałowe w porównaniu do rozwiązań poprzednich.

4.4 Publikacje cytowane

- 4.1 Śliwiński, J., Zych, T., Czynniki kształtujące trwałość fibrobetonów z matrycą cementową, *Cement Wapno Gips*, nr 5, 1994, 139-143
- 4.2 Proctor, B. A., Oakley, D. R., Litherland, K. L., Developments in the assessment and performance of GRC over 10 years, *Composites*, April 1982, 173-179.
- 4.3 Knowles, R. P., Recent results from the natural weathering of polymer containing and non-polymer CemFil GRC, Pilkington Technology Centre, Group Research Report, GR/90/3, 1990, 12p.
- 4.4 McDonald, B. M., Burke, M., Moncarz, P. D., The effects of natural aging on a polymer modified glass fiber reinforced concrete, Proc. 8th Congress of GRCA, Maastricht, October 1991, 125-134.
- 4.5 Horsley, F. W., The durability and degree of aging of GFRC wall panels after ten years of service on a beachfront building near Boston Massachusetts in the USA, presented at the 11th International Congress of GRCA, Cambridge, 14-16 April 1998, GRCA, 11p.
- 4.6 Ball, H. P., Wackers, M., Long term durability of GFRC composites containing polymer, Proc. 10th International Congress of GRCA, Strasbourg, October 9-11, 1995, GRCA, paper 1/2, 17p.
- 4.7 Majumdar, A. J., Singh, B., Ali, M. A., Properties of high-alumina cement reinforced with alkali resistant glass fibres, *Jour. of Materials Science*, Vol. 16, 1981, 2597-2607.
- 4.8 Hayashi, M., Suenaga, T., Izawa, Y., Noguchi, A., Ten-years natural weathering tests of GFRC-CGC, Proc. 11th Intern Congress of GRCA, Cambridge, 14-16 April 1998, GRCA, paper 3/3, 10p.
- 4.9 Majumdar, A. J., Laws, V., *Glass Fibre Reinforced Cement*. Oxford BSP Professional Books, London, 1991.
- 4.10 Nanni, A., Bakis, C. E., Boothby, T. E., Test methods for FRP-concrete systems subjected to mechanical loads, *Jour. Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 14, June 1995, 524-587.
- 4.11 Glassfibre Reinforced Cement Association, "GRCA method of test for strength retention of glassfibre in cements and mortars", GRCA, S 0104/0184, 1984.
- 4.12 Prestressed/Precast Concrete Institute, Manual for quality control for plants and production of glass-fiber-reinforced concrete products, MNL-130-91, PCI, Chicago, 1991, 168p.
- 4.13 TU Berlin Report "Strength retention of Zongyan alkali resistant glassfibre by strand-in-cement test (SIC)", Technische Universität Berlin, FB 9: Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, Institut für Bauingenieurwesen, Berlin, 1996, 4s
- 4.14 Tuszyński, W. (kier. zespołu), Udoskonalenie metody pomiaru odporności chemicznej na działanie alkaliu szkieł należących do I klasy odporności, Praca Naukowo-Badawcza Nr NS-2, opracowanie Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa, 1978, 51s.

- 4.15 Litherland, K.L., Oakley, D.R., Proctor, B.A., The use of accelerated ageing procedures to predict long term strength of GRC composites, *Cement and Concrete Research*, 11, 1981, 455-66.
- 4.16 American Society for Testing and Materials, Standard test methods for sampling and testing non-asbestos fiber-cement flat sheet, roofing and siding shingles, and clapboards, ASTM C 1185 - 92, 1992.
- 4.17 Comité Européen de Normalisation (CEN), Fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing - Product specification and test methods, EN 494, 1994, 57p.
- 4.18 Comité Européen de Normalisation (CEN), Test method for glass-fibre reinforced cement, Part 8: Cyclic weathering type test, EN 1170 -8, 1994, 6p.
- 4.19 Mikoś, J., Nowak, H.A., Metoda badania trwałości przegród budynków w warunkach rzeczywistych w aspekcie oszczędności energii, CPBP Nr 02.21, Temat Nr 3.14, Politechnika Śląska, Gliwice, 1990.
- 4.20 Bergström, S.G., Gram, H.-E., Durability of alkali-sensitive fibres in concrete, *Int. Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Vol.6, No 2, 1984, 75-80.
- 4.21 François-Brazier, J., Caractérisation de la tolérance à l'endommagement et de la durabilité des composites ciment-verre par les essais de flexion avec des cycles de chargement-déchargement. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon, 1991, 274p.
- 4.22 Daniel, J.I., Schultz, D.M., Durability of glass fiber reinforced concrete systems, *Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium*, ed. S.Diamond, PCI, Chicago, 1985, 174-198.
- 4.23 Litherland, K.L., Proctor, B.A., Predicting the long term strength of glass fibre cement composites, *Proc. RILEM Symposium FRC'86*, ed. by R.N.Swamy, R.L.Wagstaffe, D.R.Oakley, Sheffield, 1986, vo.2, 107-111.
- 4.24 Yilmaz, V.T., Lachowski, E.E., Glasser, F.P., Chemical and microstructural changes at alkali-resistant glass fiber-cement interfaces. *Jour. of Am.Ceramic Society*, Vol. 74, 12, 1991, 3054-60.
- 4.25 Czarniecki, L., Broniewski, T., Henning, O., *Chemia w budownictwie*. Arkady, Warszawa 1994, 343s.
- 4.26 Pauling, L., Pauling, P., *Chemia*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1997, 678s. (por. s.284)
- 4.27 Litherland, K.L., Test methods for evaluating the long term behaviour of GFRC, *Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium*, ed. S.Diamond, Chicago, PCI, 1985, 210-221.

5. Badania kruchości i wytrzymałości kompozytów

5.1 Odporność na pękanie przy zginaniu

5.1.1 Stan wiedzy

Analizując kruchość kompozytów GRC należy rozważać jej miary w zestawieniu z miarami wytrzymałości i odkształcalności, aby móc ocenić właściwości materiałów według kategorii inżynierskich. W tym rozdziale przedstawione są wyniki badań doświadczalnych przeprowadzonych przez autora. Z powodu obszerności uzyskanych wyników zaprezentowano je w odrębnych podrozdziałach, w każdym wypadku w kontekście stanu wiedzy w zakresie rozpatrywanych właściwości. Do wykrycia skłonności tworzyw GRC do kruchoego pęknięcia stosuje się koncepcje i metody badawcze opisane w Rozdziale 3, pozwalające na określenie umownych miar odporności na pękanie przy zginaniu.

Wpływ dodatków pucolanowych na odporność kompozytów GRC na pękanie przy zginaniu, rozumianą w sensie energii pęknięcia oraz wartości wskaźników odporności na pękanie, jest znany jedynie fragmentarycznie. Na ogół znane wyniki badań dotyczą kompozytów wykonanych techniką natryskiwania, lub kompozytów z ukierunkowanymi włóknami ciągłymi, natomiast tylko nieliczne wyniki doświadczeń obejmują kompozyty wykonane techniką wylewania.

Autorzy pracy [5.1] zajęli się wpływem dodatku popiołów lotnych na trwałość kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, przechowywanymi w wodzie o temperaturze 20°C przez okres do 12 miesięcy. W wyniku przechowywania próbek w wodzie przez 1 rok stwierdzono spadek energii pęknięcia o około 95% w przypadku kompozytu bez dodatków. Zaobserwowano pozytywny efekt wzrostu zawartości popiołów lotnych na wzrost energii pęknięcia kompozytów, zarówno przed, jak i po przyspieszonym starzeniu. Zastąpienie 35% cementu portlandzkiego jednym z badanych popiołów lotnych zaowocowało zahamowaniem spadku energii pęknięcia, która utrzymała się na poziomie 42% wartości wyjściowej, tj. przed starzeniem. Drugi z badanych popiołów był mniej efektywny, niemniej umożliwił utrzymanie energii pęknięcia po starzeniu na poziomie 19% energii wyjściowej.

W badaniach Bartosa i Zhu [5.2] przyspieszone starzenie próbek kompozytów realizowano przez zanurzenie w wodzie o temperaturze 60°C, przez okres do 42 dni, co mogło orientacyjnie odpowiadać starzeniu naturalnemu w klimacie angielskim przez około 30-40 lat. Nie stwierdzono wyraźnie dodatniego wpływu pyłu krzemionkowego, zastępującego 10% cementu portlandzkiego, na energię pęknięcia kompozytów. Kompozyty modyfikowane pyłem krzemionkowym charakteryzowały się mniejszą energią pęknięcia, z tym, że różnica ta zmniejszała się z upływem czasu przyspieszonego starzenia. Po 42 dniach przyspieszonego starzenia energia pęknięcia kompozytu z 10% dodatkiem pyłu

krzemionkowego sięgała jedynie około 16% wartości uzyskanej w przypadku kompozytu bez dodatków przed starzeniem.

W pracach Bentura [5.3] i [5.4] analizowano dwa rodzaje modyfikacji kompozytów GRC przy użyciu pyłu krzemionkowego. Jednym z nich było zastąpienie cementu portlandzkiego w ilości 10% przez pył krzemionkowy, a drugim zanurzenie pasm włókien szklanych przed zabetonowaniem w zawiesinie wodnej pyłu krzemionkowego. Mikrobrojenie włókniste stosowano w formie ukierunkowanych pasm włókien ciągłych, układanych warstwami, przy czym objętościowa zawartość włókien wynosiła 1,5%. Modyfikacja matrycy pyłem krzemionkowym, poprzez zastąpienie części cementu, nie wywołała istotnej poprawy trwałości kompozytu, interpretowanej w sensie niezmienności energii pęknięcia przy zginaniu z upływem czasu przyspieszonego starzenia. Natomiast preparacja pasm włókien poprzez ich zanurzenie w zawiesinie wodnej pyłu krzemionkowego okazała się rodzajem impregnacji mikrokrzemionką, znacznie podwyższającym energię pęknięcia kompozytów, aż około 50% w wieku 28 dni. Wskutek przyspieszonego starzenia w wodzie w temperaturze 50 °C przez 84 dni spadek energii pęknięcia kompozytu bez dodatków wyniósł około 85%, natomiast impregnacja włókien pozwoliła na zmniejszenie tego spadku do około 50%.

Łączny wpływ dodatków mineralnych i organicznych na energię pęknięcia GRC jest prawie nieznaną, nieco lepiej znana jest efektywność samych dodatków żywicznych, w szczególności emulsji akrylowych, [5.2], [5.5] i [5.6]. Marikunte i in [5.7] podjęli ostatnio badania łącznego wpływu dodatków mineralnych i organicznych na właściwości mechaniczne i trwałość kompozytów cementowych, wykonywanych techniką natryskiwania. Stosowano jednakową zawartość polimeru akrylu, około 4% w objętości kompozytu. Dodatki mineralne, takie jak pył krzemionkowy albo metakaolin, stosowano w ilości 20%, zastępując nimi część cementu i część piasku w składzie kompozytów, identycznie jak we wcześniejszych własnych badaniach autora, [5.8]- [5.11]. W wieku 28 dni uzyskano w przybliżeniu jednakowe wartości energii pęknięcia przy zginaniu, niezależnie od rodzaju dodatku mineralnego. W wyniku przyspieszonego starzenia w wodzie w temperaturze 50°C przez 84 dni zanotowano natomiast spadek energii pęknięcia o 80-90% w przypadku kompozytu z dodatkiem pyłu krzemionkowego, jak też kompozytu bez dodatków. Analogiczny spadek energii pęknięcia w przypadku kompozytów z dodatkiem metakaolinu wyniósł około 30%, co stanowi znaczącą poprawę trwałości. W odróżnieniu od pozytywnych skutków łącznego stosowania polimeru akrylu i metakaolinu, użycie pyłu krzemionkowego jednocześnie z polimerem było mało skutecznym sposobem poprawy trwałości w aspekcie odporności na pęknięcie przy zginaniu.

Z uwagi na specyficzny sposób wykonania próbek ze zbrojeniem w postaci pasm włókien

ciągłych cytowane wyniki mają tylko ograniczoną ważność w odniesieniu do próbek kompozytów GRC wykonanych techniką wylewania. Próby dotyczące kompozytów wykonanych techniką natryskiwania obejmowały natomiast wpływ dodatków pucolanowych stosowanych w niezmienniej ilości, a więc ich wpływ jest poznany jedynie fragmentarycznie. Warto zwrócić uwagę na specyfikę technologii wylewania kompozytów, której stosowanie, w odróżnieniu od metody natryskiwania i metody układania włókien ciągłych, może implikować separację pasm włókien szklanych. Zwrócili na to uwagę Igarashi i Kawamura [5.12], którzy stwierdzili gwałtowny spadek energii pęknięcia kompozytów już po upływie 1, roku przy jednoczesnym braku wpływu preparacji powierzchniowej włókien na tempo tego spadku. Efekty rodzaju włókien szklanych należy więc ściśle wiązać z technologią wykonania GRC; wspomniane wyżej zabiegi polegające na impregnacji pasm włókien przy użyciu zawiesiny wodnej pyłu krzemionkowego lub emulsji akrylowej, są adekwatne jedynie w wypadku włókien ciągłych. Wpływ zawartości włókien szklanych i rodzaju szkła na właściwości mechaniczne GRC był przedmiotem badań podjętych już w latach 70-tych, np. [5.13]-[5.14], nie obejmujących jednakże zagadnień energii pęknięcia. Opis energetyczny pęknięcia według teorii ACK [5.15] był weryfikowany w odniesieniu do próbek GRC ze zbrojeniem w postaci włókien ciągłych. Nieznane są wyniki badań dotyczących wpływu dodatku diatomitu i metakaolinu na energię pęknięcia przy zginaniu, szczególnie w odniesieniu do kompozytów wykonanych w technologii wylewania. Również nieznane są efekty dodatków pucolanowych w odniesieniu do względnych miar odporności na pęknięcie przy zginaniu, jakimi są wskaźniki odporności na pęknięcie. Jak wiadomo na podstawie wyników badań dotyczących innych rodzajów fibrobetonu, np. [5.16], dodatki popiołów lotnych lub pyłów krzemionkowych mogą istotnie wpływać na kształt wykresów zginania, który ocenia się przy użyciu wskaźników definiowanych według normy ASTM wspomnianej w Rozdziale 3. W odniesieniu do kompozytów wykonanych w technologii wylewania ważne jest poznanie efektów separacji pasm włókien, w szczególności wpływu liczby włókien elementarnych w pasmach i preparacji powierzchniowej włókien. Istotnym, lecz niewystarczająco poznany zagadnieniem jest addytywność wpływu zawartości i rodzaju włókien oraz modyfikacji matrycy.

5.1.2 Zakres parametrów materiałowych

5.1.2.1 Zasady kształtowania składu GRC

Analizując odporność na pęknięcie przy zginaniu kompozytów GRC, także ich wytrzymałość i moduł sprężystości, przeprowadzono liczne badania doświadczalne, obejmujące zarówno efekty modyfikacji składu matrycy kompozytów, jak też efekty zawartości i rodzaju włókien. Zakres badań objął kompozyty wykonane w technologii wylewania oraz w technologii natryskiwania.

Matryce kompozytów

Przy kształtowaniu matryc kompozytów wykonanych w technologii wylewania przyjęto następujące stałe parametry składu zaprawy cementowej:

- stała proporcja masy spoiwa do masy kruszywa, wynosząca 1 0,75,
- stały stosunek masy wody do masy spoiwa $0,42 \pm 0,02$ bądź $0,39 \pm 0,01$,

Modyfikacje składu matrycy polegały na zastępowaniu części masy cementu następującymi dodatkami pucolanowymi, przy zachowaniu stałych innych składników zaprawy cementowej:

- ziemia okrzemkowa (diatomit) w postaci pudru o uziarnieniu poniżej 0,063mm,
- metakaolin wysokoreaktywny,
- pył krzemionkowy, będący odpadem przemysłowym przy produkcji żelazokremu.

Stosowano również wybrane kombinacje dodatków pucolanowych, takie jak metakaolin wraz z diatomitem oraz pył krzemionkowy wraz z diatomitem, przy czym łączna ilość dodatków mieściła się w zakresie od 8% do 50% masy cementu. Aby zachować zbliżoną urabialność mieszanki jednocześnie zmieniano zawartość domieszki upłynniającej. Przy wybranych zawartościach metakaolinu wysokoreaktywnego i diatomitu stosowano równocześnie dodatek żywiczny w postaci emulsji polimeru akrylu, którego zawartość w przeliczeniu na suchą masę polimeru wynosiła 5,4%, bądź 7,2% w objętości kompozytu. W tym przypadku masowe wskaźniki wodno-spoiwowe mieściły się w granicach 0,36-0,39 bądź 0,35-0,36.

W przypadku kompozytów GRC wykonanych w technologii natryskiwania przyjęto stałe parametry składu matrycy:

- stała proporcja masy kruszywa do masy cementu, wynosząca bądź 0,7, bądź 1,0,
- stały stosunek masy wody do masy spoiwa 0,33-0,36.

Modyfikacje składu polegały na dodawaniu metakaolinu wysokoreaktywnego do składu matrycy cementowej, przy równoczesnym zachowaniu proporcji piasku do cementu. A zatem metakaolinem zastępowano jednocześnie część cementu i część piasku. Stosowana zawartość metakaolinu w masie spoiwa wynosiła 18% lub 20%. Dodatki organiczne w postaci emulsji polimeru akrylu stosowano w ilości odpowiadającej zawartości objętościowej ok. 4%, w przeliczeniu na suchą masę polimeru.

Włókna szklane

Analizując efekty modyfikacji składu matryc stosowano jednakowe włókna ze szkła cyrkonowego, tzn. w przypadku kompozytów wykonanych w technologii wylewania przyjęto:

- stałą zawartość włókien, wynosząca ok. 2,5% objętościowo (z wyjątkiem serii badań obejmujących wpływ zawartości włókien),

- stałą długość włókien wynoszącą ok. 12,5mm,
- stałą liczbę włókien elementarnych w pasmach, wynoszącą 100

Analizując efekty rodzaju i zawartości włókien wykonano kompozyty z matryc o jednakowym składzie, natomiast zmienna była zawartość włókien, od 1,9% do 3,0% objętościowo. Zmiany rodzaju włókien objęte zakresem badań dotyczyły głównie składu szkła cyrkonowego oraz liczby włókien elementarnych w pasmach, którą analizowano stosując pasma o 50, 100 i 200 włóknach elementarnych. Przy wykonywaniu próbek w technologii natryskiwania stosowano dwa rodzaje włókien szklanych, przy czym założono stałą długość włókien wynoszącą 38mm, i stałą zawartość włókien, wynoszącą ok. 4% objętościowo. Stosowano włókna produkcji hiszpańskiej (CemFIL) oraz produkcji japońskiej (NEG), w Polsce nie produkuje się włókien ze szkła cyrkonowego.

5.1.2.2 Właściwości fizyko-chemiczne składników matrycy

Zakres stosowanych cementów objął cement portlandzki niskoalkaliczny (Cementownia "Chelme") oraz dwa cementy białe, krajowy (Cementownia "Wejherowo") i zagraniczny (Lafarge)¹, których właściwości podano w Tablicach Z1 1-3 w Załączniku 1. Użycie cementu białego wynika w sposób naturalny z zastosowań dekoracyjnych, natomiast przy stosowaniu cementu niskoalkalicznego kompozycje matrycy odpowiadały wyrobom do zastosowań niedekoracyjnych. Jako wypełniacze stosowano czyste, frakcjonowane piaski kwarcowe, o zawartości SiO₂ ok. 98 % (Tablica Z1. 4 w Załączniku 1). Uziarnienie piasku stosowanego w technologii natryskiwania było ograniczone do 0,25mm, natomiast w technologii wylewania stosowano dwie frakcje piasku 0,1-0,8mm i 0,8-1,4mm.

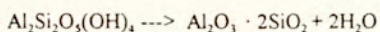
Stosowany jako dodatek pułolanowy diatomit jest skałą pochodzenia organicznego, zbudowaną z krzemionkowych alg, zwanych okrzemkami. W zależności od stopnia zdiagenezowania diatomity występują w postaci luźnych utworów, bądź zwarzonych skał, przy czym sypka odmiana diatomitów nosi nazwę ziemi okrzemkowej. Gęstość rzeczywista diatomitu jest gęstością bezpostaciowej krzemionki opalowej, podstawowego budulca okrzemek, i wynosi ok. 2,1-2,2 g/cm³. Właściwości fizyczne i skład chemiczny stosowanego diatomitu krajowego podano w Tablicy Z1 5 w Załączniku 1. Polskie złoża diatomitów, odkryte w 1955 roku przez prof. J. Kotlarczyka z AGH w Krakowie, występują na terenie województw przemyskiego, krośnieńskiego i rzeszowskiego. Jak dotąd, krajowe diatomity stosuje się przede wszystkim jako absorbenty substancji ropopochodnych, a także jako wypełniacze w rozmaitych farbach, lakierach, materiałach izolacyjnych i budowlanych. Diatomity jako dodatki pułolanowe były

¹ Część badań przeprowadzono podczas stazu naukowego we Francji, toteż do wykonania kompozytów GRC metodą natryskiwania stosowano odpowiednie składniki zagraniczne.

badane w zastosowaniu do betonów zwykłych, np. [5.17], natomiast nie były dotychczas używane jako składniki kompozytów cementowych z włóknami szklanymi.

Metakaolin jest wysokoreaktywnym dodatkiem pucolanowym, który uzyskuje się w wyniku kalcynacji kaolinu, surowca mineralnego powszechnie stosowanego w przemyśle ceramicznym, w temperaturach między 700 °C i 900 °C. Zakresem badań objęto metakaolin importowany, znany pod nazwą CemStar, a także metakaolin krajowy, uzyskany z kaolinu ze złoża Maria III w Sudetach, w procesie obróbki termicznej opisanej w pracy [5.18]. Stosowanie metakaolinu jako składnika kompozytów z włóknami szklanymi zostało zapoczątkowane we Francji, m.in. w wyniku prac badawczych prowadzonych w Centre de Recherche de Pont-à-Mousson z udziałem autora, np. [5.8]-[5.11]. Niedawno, w roku 1998 podjęto kolejną próbę wykorzystania kaolinu krajowego celem uzyskania dodatku do betonów [5.19].

W składzie chemicznym kaolinu występują przede wszystkim tlenki krzemu i glinu, a także - w ilościach poniżej 1% - inne tlenki, np. żelaza, wapnia, magnezu, potasu, sodu i tytanu (por. Tablica Z1.6 w Załączniku 1). Pod względem mineralogicznym surowiec kaolinowy ze złoża Maria III w Sudetach składał się w około 85% z kaolinitu, około 5% z illitu i około 10% z kwarcu. Metakaolin powstaje w wyniku dehydroksylacji kaolinu według reakcji:

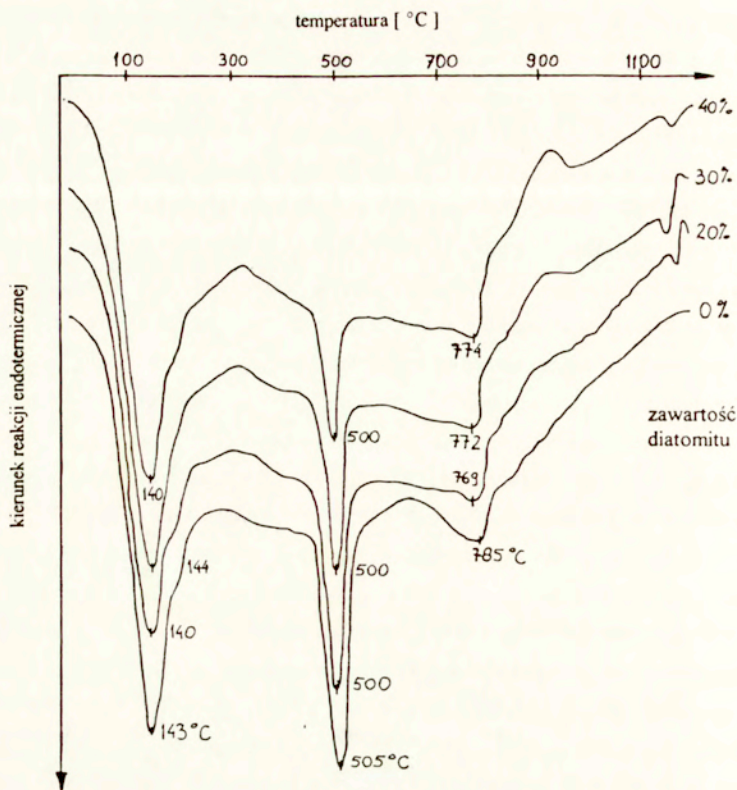


Jak pokazano w pracach [5.18], [5.20] kalcynacja kaolinu ma miejsce w zakresie temperatur 550-900 °C. W wyniku obróbki termicznej kaolinu, następuje przekształcenie kaolinitu do postaci amorficznej - wysokoreaktywnej. Potwierdzenie takiej przemiany kaolinu krajowego uzyskano na podstawie rentgenograficznej analizy strukturalnej, zwanej dyfraktometrią rentgenowską. Metoda ta jest omówiona szerzej w Rozdziale 6 i pozwala na oznaczanie składu mineralnego na podstawie obrazu dyfrakcyjnego rozproszenia promieni rentgenowskich padających na badaną próbkę. Na rys. Z1.1 w Załączniku 1 przedstawiono dyfraktogram metakaolinu importowanego, natomiast na rys. Z1.2 dyfraktogramy kaolinu krajowego w stanie wyjściowym (a) i po obróbce termicznej w temperaturze 800 °C (b). Na podstawie analizy fazowej widać, że produktem kalcynacji jest głównie metakaolin w postaci amorficznej. Wskutek obróbki termicznej znikają refleksy kaolinitu, pozostają natomiast refleksy charakteryzujące kwarc oraz illit. Porównując uzyskane dyfraktogramy z dyfraktogramem metakaolinu importowanego zauważyć należy wyraźne podobieństwo, z tym że refleksy pochodzące od kwarcu i illitu są znacznie mniejsze w przypadku metakaolinu importowanego. Na podstawie porównań z metakaolinem importowanym stwierdza się wszakże większy udział fazy krystalicznej w prototypowym metakaolinie z surowca krajowego.

Pył krzemionkowy, będący produktem ubocznym wytopu żelazokrzemu, znany jest jako dodatek do betonów tzw. wysokowartościowych, np [5 21], [5 22]. Typowe wartości parametrów fizyko-chemicznych pyłu krzemionkowego podano w Tabelcy Z1 7 w Załączniku 1. Krajowy pył krzemionkowy z Huty "Łaziska" nie był poprzednio stosowany w kompozytach z włóknami szklanymi. Bibliografia dotycząca kompozytów z włóknami szklanymi obejmuje natomiast liczne publikacje zagraniczne dotyczące efektów stosowania pyłów krzemionkowych, np. [5 3] - [5 4], [5 23].

Istotną właściwością dodatków pucolanowych jest ich aktywność pucolanowa, czyli zdolność wiązania wapna w obecności wody, powstałego w wyniku reakcji uwodnienia faz krzemianowych. Z uwagi na brak możliwości przeprowadzenia badań aktywności pucolanowej metodą Chapelle, wykorzystano metody analizy termicznej termicznej analizy różnicowej (*ang. DTA - differential thermal analysis*) oraz analizy termogravimetrycznej (*ang. TG - thermal gravimetry*). Ta grupa metod umożliwia badanie zależności własności fizycznych substancji od temperatury, i na tej podstawie identyfikację składu substancji (por. [5 24]). Do określenia aktywności pucolanowej wykorzystano zjawisko zmiany masy wynikającej z dysocjacji termicznej wodorotlenku wapniowego. W Załączniku 1 na Rys. Z1.3 i 4 przedstawiono termogramy próbek zaczynów wykonanych z cementu białego "Wejherowo" z diatomitem zastępującym cement w ilości 0%, 20%, 30% i 40%, zawierające również krzywe termogravimetryczne różniczkowe DTG, czyli wykresy pierwszej pochodnej zmiany masy TG względem temperatury. Na podstawie tych wykresów otrzymano zbiór krzywych DTA zaczynów o różnej zawartości diatomitu przedstawiony na Rys. 5.1. Wyraznie widać endotermiczny efekt pochodzący rozkładu wodorotlenku wapniowego w zakresie temperatur około 480-510°C, który zmniejsza się ze wzrostem zawartości diatomitu. Analogiczny efekt stwierdzono w przypadku zaczynów zawierających metakaolin prototypowy "A" z kaolinu krajowego, co ilustruje rys. 5.2.

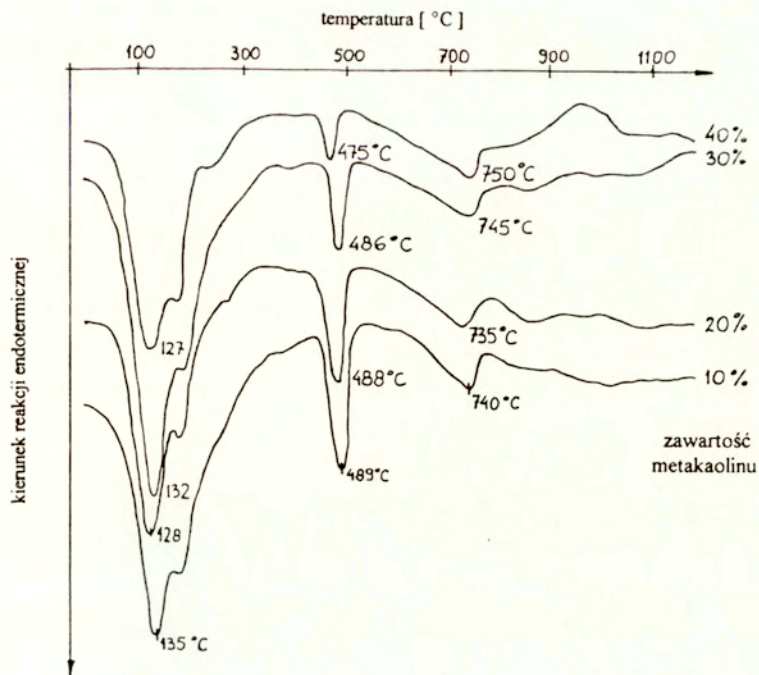
Ilościowe określenie aktywności pucolanowej stosowanych dodatków, tj. diatomitu, metakaolinu i pyłu krzemionkowego, przeprowadzono na próbkach zaczynu zawierającego 90% cementu portlandzkiego marki 45 i 10% dodatku pucolanowego, przy wykorzystaniu metody opracowanej w IMMB w Opolu, opisanej w pracy [5 18]. Na podstawie efektu endotermicznego pochodzącego od rozkładu wodorotlenku wapniowego i związanego z nim ubytku masy (por. [5 24]) oraz porównania z ilością wodorotlenku wydzielonego podczas hydratacji czystego cementu, obliczono ilość CaO związanego przez 1g badanego dodatku pucolanowego. Uzyskane wyniki aktywności pucolanowej pozwalają relatywnie uszeregować badane dodatki, jak pokazano w Tabelcy 5.1. Na tej podstawie stwierdzono najwyższą aktywność pucolanową w przypadku pyłu krzemionkowego, natomiast



Rys. 5.1 Wykresy termicznej analizy różnicowej (DTA) próbek zaczynu z cementu białego "Wejherowo", zawierającego różne ilości diatomitu, zastępującego część cementu

Tablica 5.1 Aktywność pucolanowa stosowanych dodatków - masa CaO związana przez 1 gram dodatku określona na podstawie termicznej analizy różnicowej [5.18]

Rodzaj dodatku pucolanowego	Masa związanego CaO [mg]
pył krzemionkowy	335,5
metakaolin importowany	236,0
metakaolin krajowy (prototypowy -"A")	161,0
diatomit krajowy	145,5



Rys. 5.2 Wykresy termicznej analizy różnicowej (DTA) próbek zaczynu z cementu portlandzkiego zawierającego różne ilości prototypowego metakaolinu krajowego, zastępującego część cementu

metakaolin importowany charakteryzuje się większą aktywnością niż prototypowy metakaolin krajowy, prawdopodobnie wskutek mniejszej zawartości faz krystalicznych.

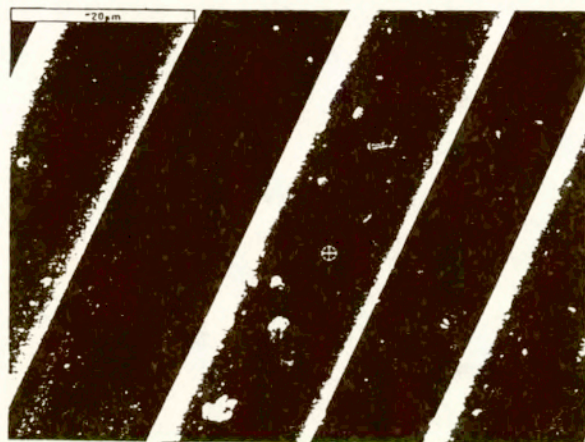
Podstawowe właściwości stosowanego dodatku organicznego - emulsji polimeru akrylu, podano w Tabelcy Z1.8 w Załączniku 1, na podstawie [5.25]. Dodatek stosowano w formie dyspersji wodnej kopolimeru, zawierającej 49% wody i 51% suchej masy polimeru akrylu. Według danych podawanych przez producenta w składzie dodatku znajdują się również substancje przeciwpieniące i plastyfikujące. Średnice cząstek polimeru mieszczą się w granicach 150-200 nm, średnio około 180 nm, a więc są około 150 razy mniejsze od średnic cząstek cementu. Dzięki temu cząsteczki polimeru mogą wypełniać pory i pustki między ziarnami cementu i między włóknami [5.26].

Jako domieszka upłynniającą stosowano Sikament FF (Sika, Szwajcaria), będącą wodnym

roztworem polikondensatów modyfikowanych, o wskaźniku pH około 12. W przypadku technologii natryskiwania stosowano domieszką upłynniającą Melment (SKW Trosberg, Niemcy), będącą 20%-owym roztworem żywicy melamiowo-formaldehadowej. Obie domieszki są znane i powszechnie stosowane w budownictwie na podstawie aprobat technicznych ITB.

5.1.2.3 Właściwości włókien szklanych

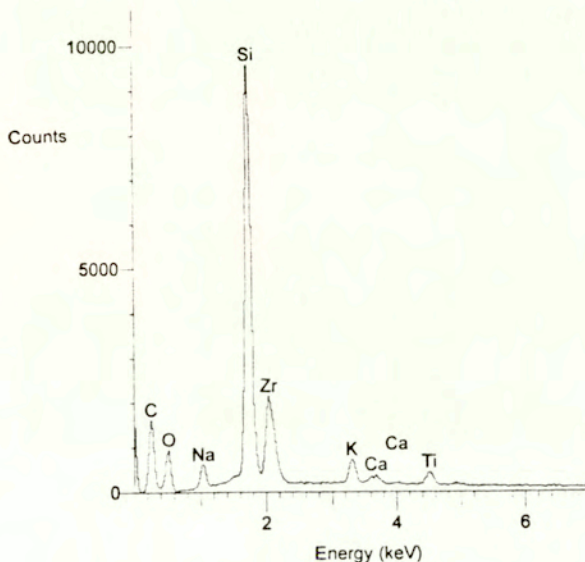
Stosowane włókna miały formę ciętych pasm, o długości około 12,5-13mm, natomiast średnice włókien elementarnych wynosiły 13,5-14 μm . Najważniejsze właściwości fizyczne włókien ze szkła cyrkonowego CemFIL i NEG, podane w Tabelicy 2.3 w Rozdziale 2, są do siebie zbliżone. Na rys. 5.3 pokazano fotografię pasma włókien wykonaną przy użyciu mikroskopu skaningowego (stosując napylenie węglem), która ilustruje tzw. integralność pasma, czyli zespolenie włókien elementarnych wskutek powierzchniowej preparacji pasm.



Rys. 5.3 Mikrofotografia pasma włókien szklanych ze szkła cyrkonowego (NEG ARG)

Na podstawie materiałów informacyjnych producentów włókien wiadomo, że preparację powierzchniową włókien stanowią: w przypadku włókien CemFIL 2 - związki organiczne, takie jak kwas 2,5 benzenowo-hydroksylowy lub pyrogallol, w przypadku włókien NEG ARG - producent nie podaje środków użytych do preparacji.

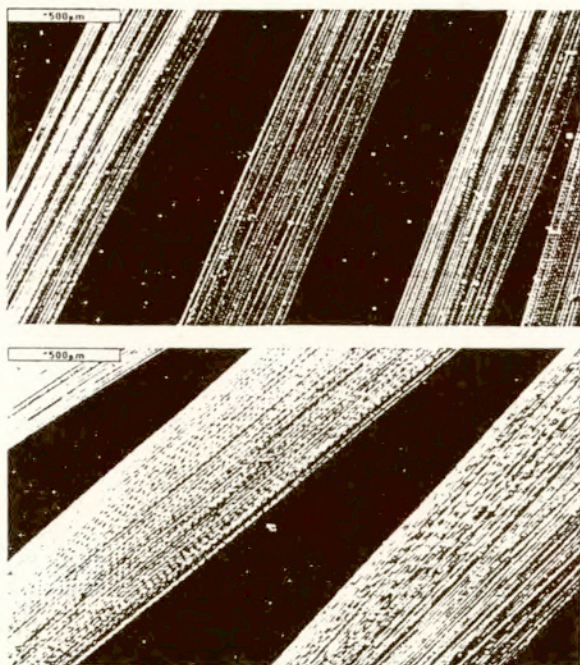
Przy okazji obserwacji mikroskopowych włókien wykonano badania składu szkła przy użyciu mikrosondy rentgenowskiej sprzężonej z mikroskopem skaningowym JEOL. Wykorzystano metodę spektrometrii rentgenowskiej, która będzie szerzej opisana w Rozdziale 6. Jak pokazano na rys. 5.4, najważniejszymi składnikami szkła NEG ARG są związki krzemu i cyrkonu, co potwierdza dane zamieszczone w Tabelcy 2.1. Trzeba zauważyć, że do dokładnego określenia składu szkła stosuje się



Rys 5.4 Wyniki identyfikacji składu chemicznego szkła NEG ARG przy użyciu mikrosondy rentgenowskiej sprzężonej z mikroskopem skaningowym

raczej metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej [5.27]. Natomiast przedstawione fotografie oraz wyniki analiz rentgenowskich stanowią porównawczą charakterystykę włókien niezbędną do dalszych analiz, w szczególności jako punkt odniesienia przy analizie mikrostruktury kompozytów.

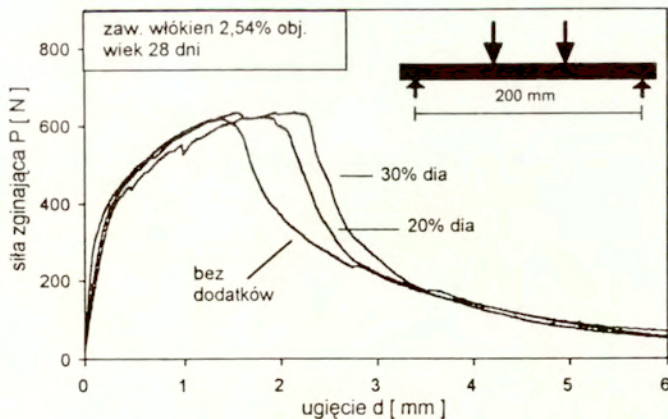
Zakres stosowanych włókien objął pasma o różnej liczbie włókien elementarnych, tzn. 50, 100 i 200 włókien. Na rys. 5.5 przedstawiono mikrografie pasm o 100 i 200 włóknach elementarnych, które pozwalają orientacyjnie określić rozmiary pasm. Istotną właściwość stosowanego mikrozbrojenia włóknistego stanowi właśnie integralność pasm, które nie ulegają dyspersji na pojedyncze włókna (włókna elementarne). Warunkiem zachowania integralności pasm jest przestrzeganie zasad technologii podanych w Rozdziale 2.



Rys 5.5 Mikrofotografie pasm włókien szklanych o 100 (a) i 200 (b) włóknach elementarnych

5.1.3 Wpływ dodatków pucolanowych na energię pęknięcia

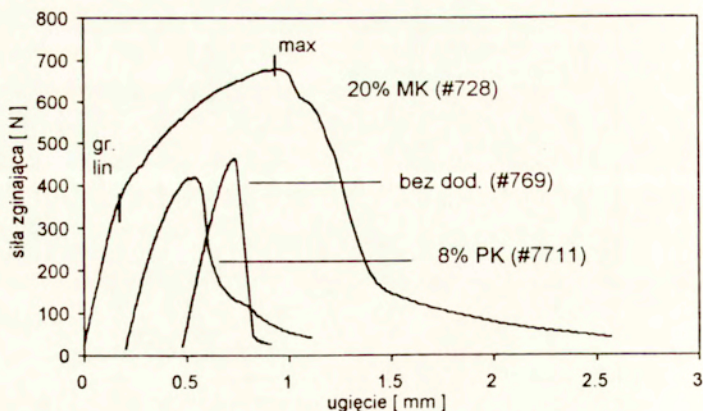
Analizując wpływ dodatków pucolanowych na odporność na pęknięcie przy zginaniu wykonano próbki kompozytów o matrycach modyfikowanych poprzez zastąpienie części masy cementu dodatkami, takimi jak: puder diatomitowy (DIA), metakaolin wysokoreaktywny (MK) i pył krzemionkowy (PK). Tablice Z 2.1-2.8 w Załączniku 2 przedstawiają składy badanych kompozytów, wykonanych w technologii wylewania, przy zastosowaniu dwóch rodzajów cementu: z Wejherowa i z Chełma. Zgodnie z opisem w rozdziale 3.2 wykonano elementy próbne o wymiarach 14x225x49mm i przeprowadzono badania na zginanie, łącznie na 39 seriach. Na rysunku 5.6 zilustrowano wpływ zawartości diatomitu na kształt wykresu siły zginającej w funkcji ugięcia próbek wykonanych z cementu z Chełma. Natomiast rysunki 5.7 i 5.8 przedstawiają przykłady analogicznych wykresów zginania próbek poddanych przyspieszonemu starzeniu, które są reprezentatywne dla badanych serii. Efekty stosowania



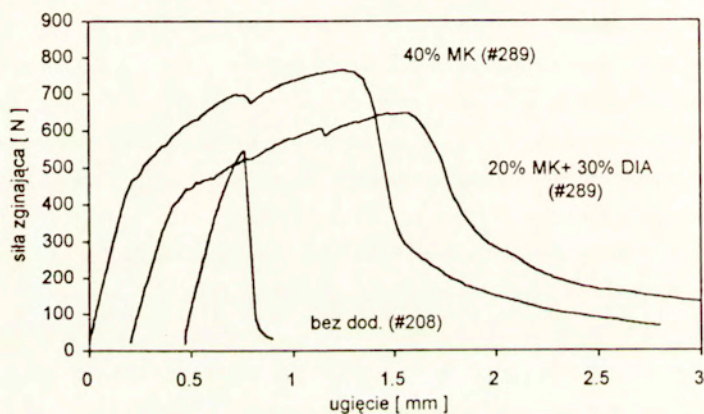
Rys 5.6 Reprezentatywne przykłady wykresów siły zginającej w funkcji ugięcia próbek z kompozytów o matrycach modyfikowanych dodatkiem diatomitu

dodatków pucolanowych są wyraźnie dostrzegalne na przedstawionych wykresach, zarówno w odniesieniu do próbek poddanych starzeniu, jak i przed starzeniem. Obecność dodatków mineralnych spowodowała powiększenie wzrastającej części wykresu siły zginającej w funkcji ugięcia, w szczególności wzrost odcinka wykresu między punktem wyznaczającym koniec obszaru odkształceń liniowych i punktem odpowiadającym maksimum obciążenia zginającego (na rys.5.7 punkty te oznaczono odpowiednio "gr lin" i "max"). Wykresy zginania w części opadającej nie różniły się istotnie w przypadku próbek kompozytów badanych w wieku 28 dni, niezależnie od rodzaju i ilości dodatków. Natomiast po przyspieszonym starzeniu próbek przez 84 dni, efekty obecności dodatków mineralnych obserwowano zarówno w części wzrastającej wykresu, jak też w części opadającej. Wzrost zawartości dodatków wywoływał tutaj wydłużenie obszaru narastania obciążenia i zmniejszenie prędkości opadania wykresu po przekroczeniu siły maksymalnej.

Wyniki energii pęknięcia próbek GRC przy zginaniu zestawiono w Załączniku 3 w Tablicach Z 3.1- 3.6, w postaci wartości średnich oraz odchylenia standardowego w seriach po 4-6 próbek. Określenie energii W_f przeprowadzono według definicji RILEM podanej na Rys 3.3 w Rozdziale 3, natomiast W_{fu} określono jako część energii absorbowanej do obciążenia maksymalnego. Rozrzut wyników energii pęknięcia, mierzonej jako W_p bądź jako W_{fu} , tj. do maksimum obciążenia, był w nie-

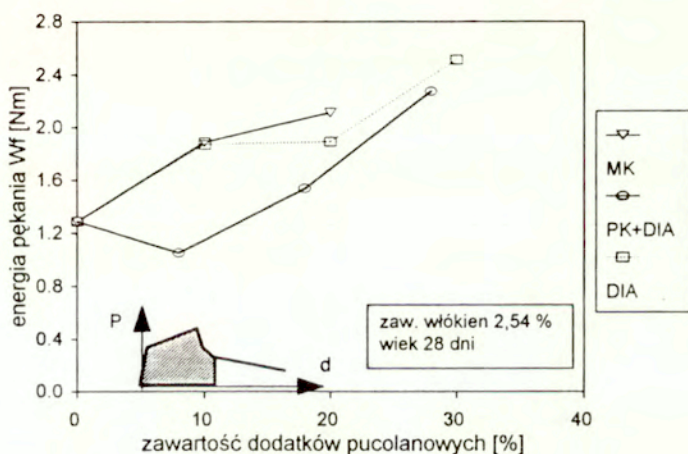


Rys. 5.7 Reprezentatywne przykłady wykresów siły zginającej w funkcji ugięcia próbek z kompozytów wykonanych z cementu z Chełma z różnymi dodatkami, poddanych przyspieszonemu starzeniu (PK - pył krzemionkowy, MK - metakaolin)



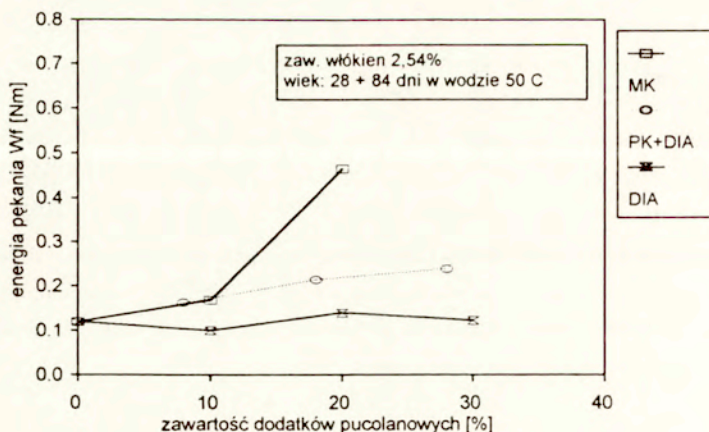
Rys. 5.8 Reprezentatywne przykłady wykresów siły zginającej w funkcji ugięcia próbek poddanych przyspieszonemu starzeniu: cement Wejherowo z dodatkami metakaolinu (MK) i diatomitu (DIA), zawartość włókien 2,45% obj.

których seriach duży i wynosił od 6 do 24%, przeciętnie do 20%. Taki rozrzut, większy niż zazwyczaj obserwowany rozrzut wyników wytrzymałości, jest charakterystyczny dla kompozytów cementowych z włóknami. Na kolejnych rysunkach pokazano wpływ zawartości i rodzaju dodatków mineralnych na energię pęknięcia kompozytów, a także na ich odkształcalność graniczną. Rysunek 5.9 pokazuje średnie wartości energii pęknięcia W_f w zależności od rodzaju i zawartości dodatków mineralnych w matrycach kompozytów. Prezentowane na wykresie wyniki dotyczą próbek wykonanych z cementu Chelmu, poddanych badaniom w wieku 28 dni. Stwierdzono istotny wzrost energii pęknięcia W_f ze wzrostem zawartości metakaolinu i diatomitu; przy 20% zawartości tych dodatków wzrost względny wynosił odpowiednio 64% i 46%. Dodatek pyłu krzemionkowego w ilości 8% wywołał względny spadek energii W_f o około 19%, natomiast łączne stosowanie pyłu krzemionkowego i diatomitu spowodowało wzrost W_f wraz ze wzrostem zawartości dodatków.



Rys. 5.9 Wpływ dodatków mineralnych na średnią wartość energii pęknięcia W_f próbek GRC badanych w wieku 28 dni (cement Chelmu)

Interesujące jest porównanie efektów omawianych dodatków w odniesieniu do próbek poddanych przyspieszonemu starzeniu. Na rys.5.10 pokazano wpływ rodzaju i zawartości dodatków na energię pęknięcia W_f próbek po starzeniu trwającym 84 dni. Zaobserwowano odmienne efekty stosowania diatomitu - po przyspieszonym starzeniu nie stwierdzono istotnego wpływu obecności tego

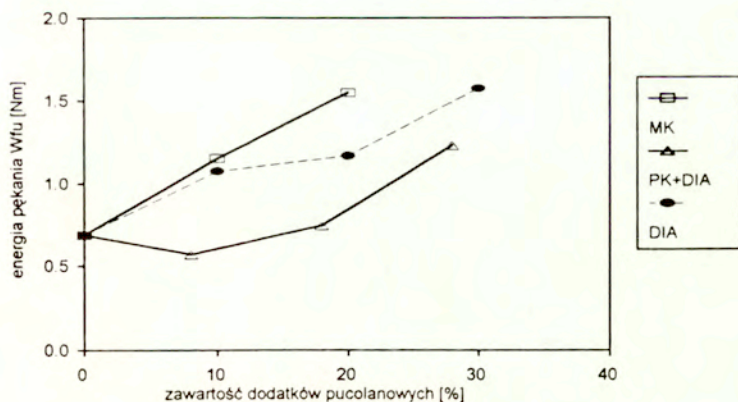


Rys. 5.10 Wpływ dodatków mineralnych na energię pęknięcia W_f próbek po przyspieszonym starzeniu w wodzie w temperaturze 50 °C

dotadku na długotrwałą, mierzoną wartością W_f , odporność na pęknięcie przy zginaniu. Jednakże modyfikacja matrycy dodatkiem metakaolinu, podobnie jak przed przyspieszonym starzeniem, wywołała znaczny wzrost W_f , w tym przypadku prawie aż czterokrotny.

Nie stwierdzono istotnego efektu dodatku pyłu krzemionkowego w ilości 8% (różnice W_f są w granicach rozrzutu wyników). Natomiast pozytywne skutki na wzrost energii pęknięcia wywołał łączny dodatek pyłu krzemionkowego i diatomitu, pozwalający na podwojenie średniej wartości W_f .

Na rys. 5.11 pokazano wpływ zawartości dodatków puculanowych na energię pęknięcia W_{fb} kompozytów badanych przed starzeniem, wykonanych przy użyciu cementu portlandzkiego z Cementowni "Chelm", stosując włókna szklane cyrkonowe 62/2 w ilości ok. 2,5% objętościowo. Zaobserwowany wzrost energii pęknięcia W_{fb} , określonej na podstawie ugięcia odpowiadającego maksymalnej sile zginającej, w przypadku dodatku metakaolinu, jak też diatomitu, był jednoznacznie monotoniczny, z tym że bardziej intensywny w przypadku metakaolinu. Zastąpienie metakaolinem 20% cementu, podobnie jak zastąpienie 30% cementu diatomitem, zaowocowało wzrostem średniej wartości energii pęknięcia o około 125%. Zmienność W_{fb} miała nieco inny charakter w przypadku łącznego stosowania pyłu krzemionkowego i diatomitu (linia przerywana na rys. 5.11). Zastąpienie 8% cementu pyłem krzemionkowym wywołało nieznaczne obniżenie średniej energii pęknięcia. Dalsza

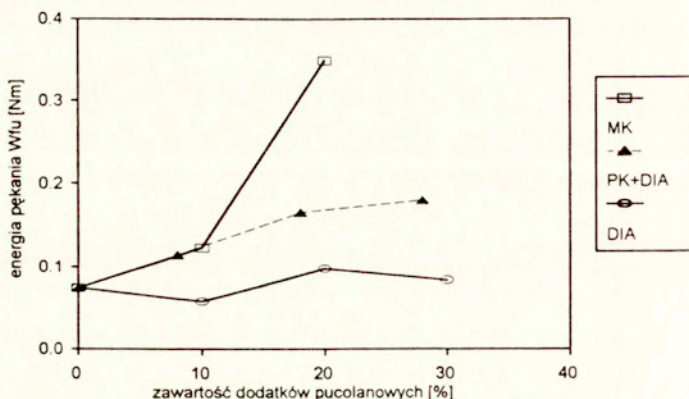


Rys. 5.11 Wpływ dodatków pucolanowych na energię pękania kompozytów W_{tu} badanych w wieku 28 dni (cement Chełm)

modyfikacja poprzez dodatek diatomitu wywołała zwiększenie energii pękania do poziomu odpowiadającego 10%-wemu dodatkowi metakaolinu. Ilustruje to znacznie większą efektywność metakaolinu stosowanego w celu zwiększenia odporności na pękanie mierzonej energią pękania W_{tu} .

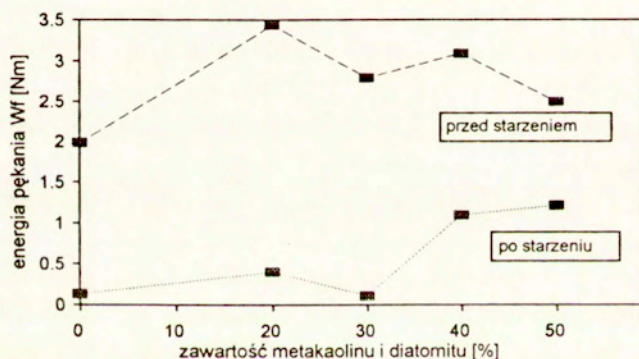
Na rys. 5.12 pokazano wpływ zawartości dodatków pucolanowych na energię pękania W_{tu} kompozytów po 84-dniowym okresie przyspieszonego starzenia. Można zauważyć brak istotnego wpływu zawartości diatomitu na W_{tu} ; niezależnie od zawartości diatomitu wartości średnie energii pękania mieszczą się w granicach 78-131% wartości W_{tu} uzyskanej bez dodatków pucolanowych. Ze wzrostem zawartości metakaolinu stwierdzono natomiast znaczny wzrost energii pękania W_{tu} , ponad 4,6-krotny w odniesieniu do kompozytu bez dodatków. W przypadku kompozytu zawierającego 20% metakaolinu uzyskano po przyspieszonym starzeniu energię pękania na poziomie ok. 51% określonej przed starzeniem energii pękania kompozytu bez dodatków. Analogiczny stosunek energii pękania po i przed starzeniem sięgał ok. 26% przy łącznym stosowaniu pyłu krzemionkowego i diatomitu.

Podobne stwierdzenia doświadczalne uzyskano w przypadku kompozytów wykonanych z cementu białego "Wejherowo" (Tablica Z 3 2) stosując wspomniane dodatki pucolanowe, lecz w większych ilościach i z pominięciem pyłu krzemionkowego. Na rys. 5.13 przedstawiono zależność średniej energii pękania W_t od rodzaju i zawartości dodatków mineralnych, zarówno po przyspieszonym starzeniu, jak też przed starzeniem próbek. Aby uzyskać 50% zastąpienia cementu dodatkami,



Rys. 5.12 Wpływ dodatków pucolanowych na energię pęknięcia W_{tu} kompozytów po 84-dniowym okresie przyspieszonego starzenia (cement Chełm)

stosowano 20% metakaolinu i 30% diatomitu. W porównaniu do kompozytów bez dodatków, kompozyty modyfikowane metakaolinem i diatomitem charakteryzowały się znacznie wyższymi wartościami energii pęknięcia W_f .



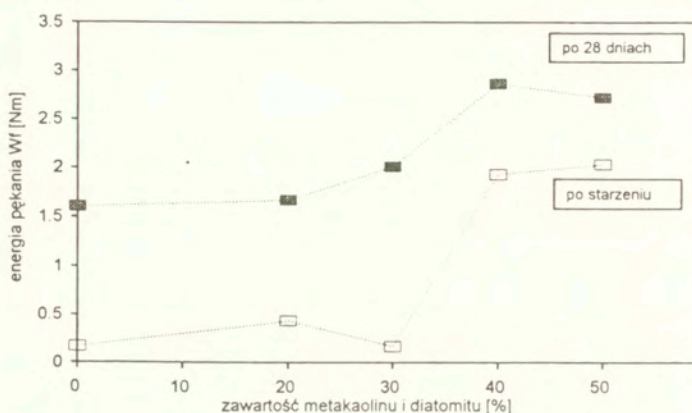
Rys. 5.13 Wpływ rodzaju i zawartości dodatków mineralnych na średnią energię pęknięcia W_f przed i po przyspieszonym starzeniu kompozytów GRC z włóknami CemFil 62/2

Ważnym wynikiem badania próbek w wieku 28 dni było stwierdzenie w rozpatrywanym przedziale dodatków maksymalnej energii pęknięcia w przypadku 20% zawartości metakaolinu. Zwiększenie zawartości dodatków powyżej 20% wiązało się z obniżeniem energii pęknięcia W_p , pozostającej jednakże wyraźnie powyżej poziomu charakterystycznego dla próbek bez dodatków, o co najmniej 26%. Wskutek przyspieszonego starzenia próbek w wodzie obserwowano ogólny spadek energii pęknięcia W_f , jednak dodatki metakaolinu skutecznie hamowały ten spadek. Średnia wartość energii pęknięcia w przypadku 40%-owej zawartości metakaolinu była ponad siedem razy większa w porównaniu do kompozytu bez dodatków. O ile diatomit stosowany w ilości 30% okazał się nieefektywny do hamowania spadku W_f wskutek przyspieszonego starzenia, o tyle stosowany łącznie z metakaolinem, w ilości 30%+20%, umożliwił utrzymanie energii pęknięcia na poziomie zmniejszonym o około 51% wskutek przyspieszonego starzenia, tj. do około 61% wartości W_f uzyskanej w wieku 28 dni dla kompozytu bez dodatków.

Na podstawie wyników podanych w Tablicy Z 3 2 można skonstruować wykres analogiczny do rys 5.13, z tym że pokazujący wartości energii pęknięcia W_{fu} , tj. mierzonej do maksimum obciążenia. Taka analiza pozwala na stwierdzenie analogicznych efektów jakościowych, jak przypadku W_f . W wieku 28 dni zależność W_{fu} od zawartości dodatków osiągała maksimum przy 20% metakaolinu, odpowiadające względnemu przyrostowi W_{fu} o około 180 % w stosunku do kompozytu bez dodatków. Przy zwiększonej zawartości dodatków średnie wartości W_{fu} pozostawały co najmniej o 136% większe niż energia pęknięcia kompozytu bez dodatków. Z wyjątkiem diatomitu w ilości 30%, pozostałe ilości dodatków wywołały radykalne zmniejszenie spadku W_{fu} wskutek przyspieszonego starzenia w wodzie. Przy najwyższych badanych zawartościach dodatków 40% i 50%, energia pęknięcia W_{fu} sięgała poziomu 71 - 74 % średniej energii kompozytu bez dodatków badanego w wieku 28 dni. Oznacza to, że efekty starzenia były nieco bardziej skutecznie hamowane obecnością dodatków mineralnych w odniesieniu do W_{fu} niż względem W_f .

Analizując efekty dodatków metakaolinu i diatomitu w kompozytach z cementu białego wykonano kolejne próbki o identycznym składzie, z wyjątkiem rodzaju włókien, tzn. zastosowano włókna NEG o rozmaitych liczbach włókien elementarnych w pasmach. Zamieszczone w Tablicy Z 3.3 wyniki badań zostały zilustrowane na rys. 5.14, który przedstawia wpływ zawartości dodatku metakaolinu i/lub diatomitu na energię pęknięcia W_f , zarówno po przyspieszonym starzeniu w wodzie w temperaturze 50°C, jak też przed starzeniem. W wyniku przyspieszonego starzenia kompozytów zaobserwowano spadek energii pęknięcia w odniesieniu do wartości określonych po 28 dniach. W skrajnym przypadku kompozytów bez dodatków stwierdzono spadek do poziomu 7-9% początkowej

wartości W_f . Ponieważ zawartość dodatków pucolanowych sięgała aż 50% zawartości cementu, zaobserwowano bardzo silne efekty obecności dodatków, np. przy zawartości 40-50% dodatków wzrost W_f w wieku 28 dni o około 78% w odniesieniu do kompozytu bez dodatków. Przy takich wysokich zawartościach dodatków uzyskano wysokie wartości energii pęknięcia kompozytów poddanych przyspieszonemu starzeniu: ponad 6-cio krotnie większe od wartości W_f w przypadku kompozytu bez dodatków i równocześnie na poziomie przekraczającym o 15-42% energię pęknięcia kompozytu bez dodatków określoną przed starzeniem.



Rys. 5.14 Wpływ dodatków metakaolinu i diatomitu na energię W_f pęknięcia kompozytów (cement Wejherowo, NEG, Nfil=50)

A zatem w odróżnieniu od zależności przedstawionej na rys. 5.13 nie stwierdzono maksimum przy 20% diatomitu, lecz przy 40% diatomitu. Ponadto należy podkreślić znacznie większy efekt hamowania spadku W_f wskutek przyspieszonego starzenia.

Podsumowując wpływ dodatków diatomitu i metakaolinu na energię pęknięcia wyrażoną w [Nm] można, na podstawie wyników doświadczeń, sformułować następujące zależności:

$$W_f = 1,33 + 3,71 \cdot m_{DLA} \quad \text{w wieku 28 dni}$$

$$W_f = 1,35 + 4,13 \cdot m_{MK} \quad \text{w wieku 28 dni}$$

$$W_f = 0,12 + 10,9 \cdot (m_{MK})^2 \quad \text{po starzeniu}$$

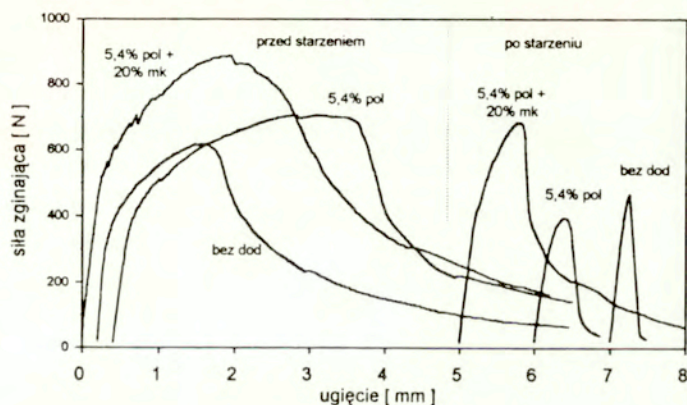
Wzory te, w których m_{DLA} i m_{MK} oznaczają odpowiednio udział diatomitu i metakaolinu w masie spoiwa, dobrze aproksymują wyniki w badanym zakresie zmienności dodatków.

5.1.4 Łączny wpływ dodatków pucolanowych i organicznych na energię pęknięcia

Technologia wylewania (premix)

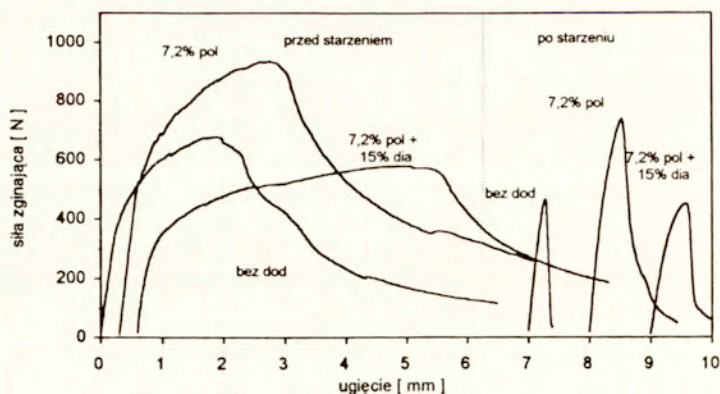
Badania doświadczalne, obejmujące opisane poprzednio efekty dodatków pucolanowych, rozciągnięte były także na badanie łącznych efektów dodatków pucolanowych i dodatku organicznego w postaci emulsji polimeru akrylu, zawierającej ok. 51% części stałych. Stosowane zawartości objętościowe polimeru wynosiły 5,4% w przypadku kompozytów z cementu Chełm, bądź 7,2% w przypadku kompozytów z cementu Wejherowo. Takie zawartości polimeru odpowiadały następującym stosunkom wagowym polimeru do masy spoiwa, tj. cementu wraz z dodatkami pucolanowymi: odpowiednio 6,6%, bądź około 9% (por. Tablice Z 2.6 i Z 2.8).

Wyniki badań kompozytów zawierających dodatki pucolanowe i organiczne zestawiono w Załączniku 3 w Tablicach Z 3.1 i Z 3.3, natomiast na rys. 5.15 i 5.16 zilustrowano wpływ tych dodatków na kształt wykresów zginania.



Rys. 5.15 Reprezentatywne przykłady wykresów siły zginającej w funkcji ugięcia próbek kompozytów z cementu Chełm, w wieku 28 dni oraz po przyspieszonym starzeniu

Warto zwrócić uwagę, że zawartość polimeru podawana jest jako udział procentowy w objętości kompozytu, natomiast zawartość dodatków mineralnych, jak poprzednio, wyraża się w ułamku łącznej masy spoiwa. O ile dodatek tylko emulsji akrylu zaowocował znacznym zwiększeniem odkształcalności próbek, to jednoczesny dodatek metakaolinu i emulsji akrylowej wywołał

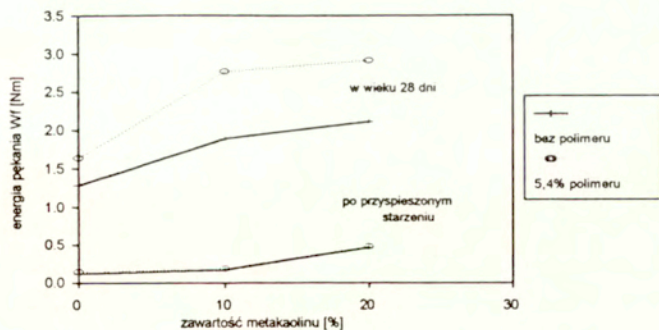


Rys. 5.16 Reprezentatywne przykłady wykresów siły zginającej w funkcji ugięcia próbek kompozytów z cementu Wejherowo w wieku 28 dni oraz po przyspieszonym starzeniu

próbek. Dodatkowo efekty łącznego stosowania metakaolinu i polimeru znalazły też odzwierciedlenie po przyspieszonym starzeniu próbek w wodzie. Nieco inne efekty zaobserwowano w odniesieniu do próbek z cementu Wejherowo jako wynik jednoczesnego dodawania diatomitu i polimeru akrylu: wyraźne zmniejszenie przenoszonych obciążeń przy jednoczesnym zwiększeniu odkształcalności. Również po przyspieszonym starzeniu próbek stwierdzono jedynie nieznaczny wpływ dodatku diatomitu i polimeru akrylu na kształt wykresów zginania. Ilościowe określenie zaobserwowanych efektów podano poniżej.

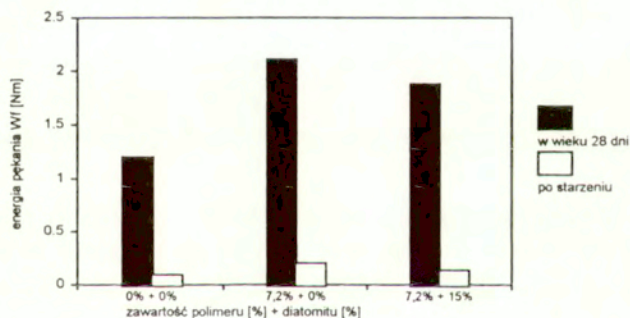
Na rys. 5.17 zilustrowano wpływ zawartości metakaolinu i polimeru akrylu na energię pęknięcia kompozytów W_{ik} określoną przed i po ich starzeniu (cement Chełm). Zaobserwowany wzrost energii pęknięcia kompozytów wskutek dodatku polimeru wynosił ok. 42-43%, niezależnie od zawartości metakaolinu. Takiego wpływu, wyraźnie widocznego w odniesieniu do kompozytów przed starzeniem, nie stwierdzono po ich starzeniu: niezależnie od zawartości metakaolinu energia pęknięcia kompozytów bez polimeru i zawierających 5,4% polimeru nie różniła się istotnie, jedynie w granicach rozrzutu wyników. Oznacza to brak istotnego wpływu obecności polimeru na hamowanie utraty odporności na pęknięcie wskutek przyspieszonego starzenia w wodzie o temperaturze 50°C.

Obserwacje analogiczne do powyższych, poczynionych w przypadku kompozytów z cementu Chełm, uzyskano w odniesieniu do kompozytów z cementu Wejherowo, w którym to przypadku



Rys. 5.17 Wpływ zawartości metakaolinu i polimeru akrylowego na energię pękania W_f kompozytów przed i po przyspieszonym starzeniu (cement Chelm)

badano efekty łącznego stosowania diatomitu i polimeru akrylu. Rys. 5.18 ilustruje wpływ zawartości diatomitu i polimeru akrylu na energię pękania kompozytów W_f określoną przed i po ich starzeniu (cement Wejherowo). O ile dodatek polimeru w ilości 9% do masy spoiwa zwiększa energię pękania o około 50%, o tyle łączne stosowanie polimeru i diatomitu wywołuje mniejszy wzrost W_f , tylko 30%, co prawdopodobnie jest efektem trudności technologicznych podczas formowania próbek. Podczas mieszania składników zawierających diatomit i emulsję akrylową zaobserwowano bowiem powstawanie



Rys. 5.18 Wpływ dodatku diatomitu i polimeru akrylu na energię pękania W_f kompozytów z cementu Wejherowo w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu

piany, co obniżało gęstość kompozytu i jego późniejsze właściwości wytrzymałościowe. Spadek energii pęknięcia wywołany przyspieszonym starzeniem był nieznacznie tylko wstrzymywany obecnością diatomitu i polimeru akrylu.

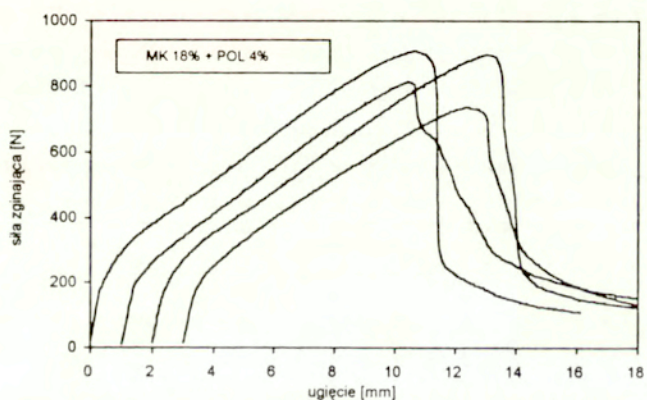
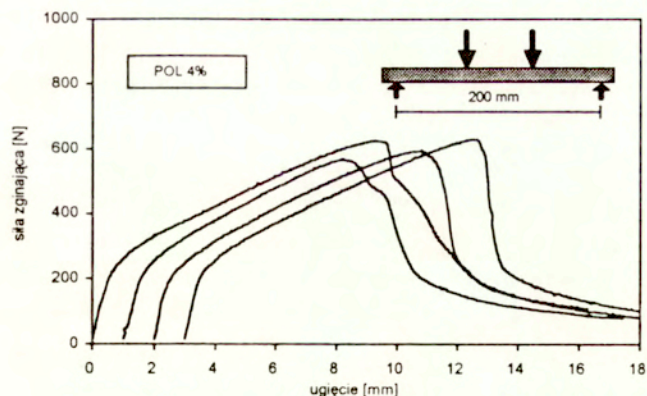
Technologia natryskiwania

Łączny wpływ dodatków mineralnych i organicznych na odporność na pęknięcie kompozytów z włóknami szklanymi był również przedmiotem badań autora w odniesieniu do kompozytów wykonanych metodą natryskiwania. Próbkę kompozytów z włóknami szklanymi cyrkonowymi wykonano modyfikując skład matrycy cementowej poprzez dodawanie metakaolinu wysokoreaktywnego, przy równoczesnym zachowaniu proporcji piasku do cementu. A zatem metakaolinem zastępowano jednocześnie część cementu i część piasku. Stosowana zawartość metakaolinu w masie spoiwa wynosiła 18% lub 20% wagowo. Dodatki organiczne w postaci emulsji akrylu stosowano w ilości odpowiadającej zawartości objętościowej ok. 4% w przeliczeniu na suchą masę polimeru. Stosowana zawartość włókien wynosiła 3,7-4,1% objętościowo, co odpowiadało zawartości wagowej około 5%, powszechnie używanej w praktyce przemysłowej. W Załączniku 2 podano skład badanych kompozytów.

Elementy próbne, wykonane według opisu w p. 3.2.2.1, poddano badaniom na zginanie w celu określenia parametrów odporności na pęknięcie przy zginaniu. Na rys. 5.19 przedstawiono wykresy siły zginającej w funkcji ugięcia próbek, uzyskane w przypadku kompozytów w wieku 28 dni. Za oznaczeniem POL 4% kryje się kompozyt modyfikowany jedynie dodatkiem polimeru akrylu w ilości 4% objętościowo, natomiast MK 18% + POL 4% oznacza kompozyt modyfikowany jednocześnie dodatkiem metakaolinu w ilości 18% oraz 4%-owym dodatkiem polimeru akrylu. Średnie wartości energii pęknięcia W_f wynosiły 6,51 Nm ($\pm 0,68$ Nm) oraz 4,58 Nm ($\pm 0,53$ Nm) odpowiednio w przypadku kompozytu modyfikowanego dodatkiem metakaolinu i polimeru akrylu oraz kompozytu bez metakaolinu. Zatem względny wzrost W_f wskutek dodatku metakaolinu wyniósł średnio 42%.

5.1.5 Wpływ rodzaju włókien szklanych na energię pęknięcia

Badania autora obejmujące efekty rodzaju włókien szklanych przeprowadzone były zasadniczo w zakresie szkła o wysokiej zawartości tlenku cyrkonu (powyżej 16%). Włókna ze zwykłego szkła E poddano jedynie badaniom wycinkowym, aby uzyskać w ten sposób punkt odniesienia. Pojęcie rodzaju włókien obejmuje w tym przypadku kompozycję szkła i sposób preparacji powierzchni, a także liczbę włókien elementarnych w wiązce (ozn. N_{fib}). Ponieważ stosowane były handlowe formy włókien



Rys. 5.19 Wykresy zginania próbek z kompozytów o matrycach modyfikowanych metakaolinem (MK) i emulsją akrylową (POL) przy zawartości włókien około 4% objętościowo (technologia natryskiwania)

szklanych, dwa pierwsze aspekty nie mogły być rozdzielone; tj. efekt kompozycji szkła obserwowano łącznie z efektem preparacji powierzchni włókien. Skład chemiczny dwóch badanych rodzajów szkła cyrkonowego przedstawiono w Tabelcy 2.1.

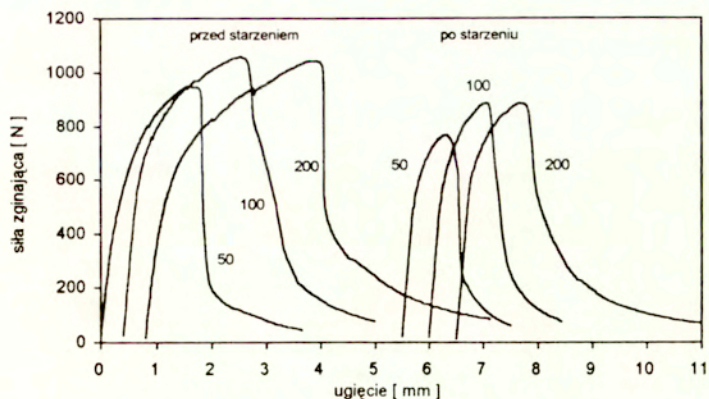
Zestawienie wyników badań na zginanie przeprowadzonych według opisanej uprzednio metodyki, obejmujące efekty rodzaju włókien szklanych, podano w Tablicach Z3.3, Z3.4 i Z3.5,

odpowiednio przy $N_{fa}=50$, $N_{fa}=100$ oraz $N_{fa}=200$. Natomiast na podstawie wyników podanych w Tablicach Z3 2 i Z 3 4 możliwa jest analiza wpływu składu szkła i preparacji powierzchniowej, bowiem wymienione tablice zawierają dane o efektach obecności włókien CemFIL 2 oraz NEG przy jednakowej liczbie włókien elementarnych.

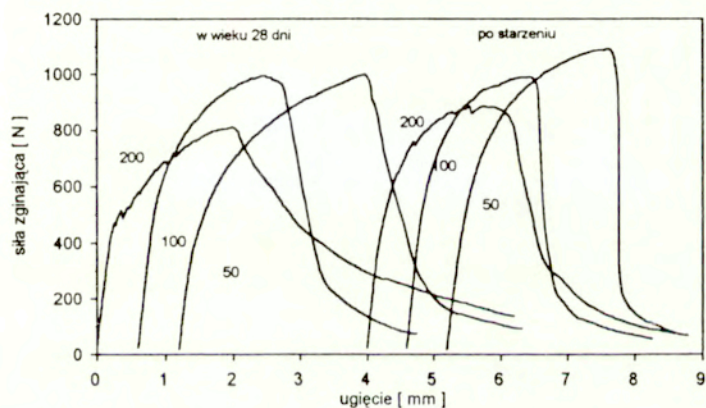
Na rys. 5 20 i 5 21 przedstawiono przykłady wykresów zginania próbek w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu, ilustrujące efekty rodzaju włókien szklanych, a dokładnie efekty liczby włókien elementarnych w pasmach. W przypadku kompozytów o 20%-owej zawartości metakaolinu można stwierdzić zmianę charakteru wykresów zginania, odpowiadającą bardziej kruchemu zachowaniu się próbek przy zmniejszającej się liczbie włókien elementarnych. Natomiast ten efekt nie był tak wyraźnie widoczny przy 40% -owej zawartości metakaolinu. Porównanie kształtów wykresów zginania próbek z włóknami CemFIL 2 i NEG nie nasuwa żadnych istotnych spostrzeżeń, z wyjątkiem znacznego podobieństwa tych wykresów.

Ilustrację ilościową wpływu rodzaju włókien szklanych, NEG oraz CemFIL 2, na energię pęknięcia kompozytów W_f określoną przed i po ich starzeniu (cement Wejherowo) przedstawiono na rys. 5 22. Jak można zauważyć, różnice energii pęknięcia wywołane zmianą rodzaju włókien w tym zakresie były nieznaczne i nie były też systematyczne. Przed starzeniem obserwowano wyższe wartości W_f przy mniejszej zawartości tlenku cyrkonu w szkłe, lecz po przyspieszonym starzeniu stwierdzono tendencję przeciwną. Uwzględniając rozrzut wyników można było stwierdzić brak wpływu rodzaju włókien wysokocyrcykoniowych na energię pęknięcia kompozytów.

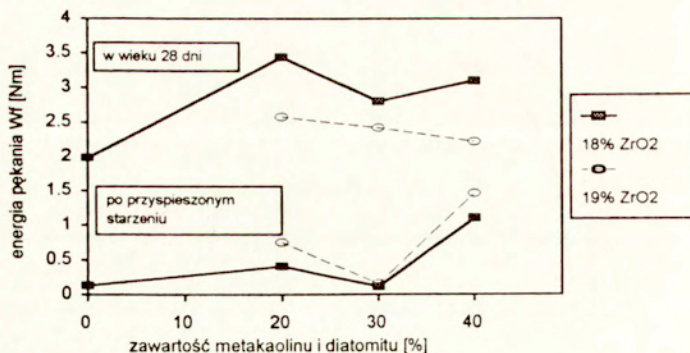
Wpływ liczby włókien elementarnych jest zagadnieniem nowym, nie podejmowanym dotąd systematycznie w badaniach GRC. Stosowano włókna typu integralnego, tj. włókna pokryte preparacją, która utrzymuje włókna elementarne w wiązkach (pasmach). Przy zachowanym reżimie technologicznym wiązki włókien nie ulegają separacji na pojedyncze włókna elementarne i są obecne w kompozycie w formie pasm włókien (por. Rys. 5 5). Badania własne autora objęły włókna szklane w wiązkach po 50, 100 i 200 włókien elementarnych. Jak pokazano na rys. 5 23, wpływ liczby włókien elementarnych na energię pęknięcia był istotny zarówno w odniesieniu do kompozytów przed starzeniem, jak i po starzeniu. W zilustrowanych przypadkach kompozytów, wzrost liczby włókien elementarnych wywoływał wzrost energii pęknięcia, zarówno przed jak i po starzeniu. Względny przyrost energii ujawniał się jednakowo, niezależnie od dodatków pucolanowych stosowanych w wymienionych ilościach. Przy wyższych zawartościach dodatków mineralnych, w przypadku stosowania metakaolinu w ilości 40% oraz łącznego stosowania metakaolinu i diatomitu w ilości 50% omawiany wpływ liczby włókien elementarnych był jednakże odmienny: wzrost liczby włókien z 50 do 200 spowodował spadek



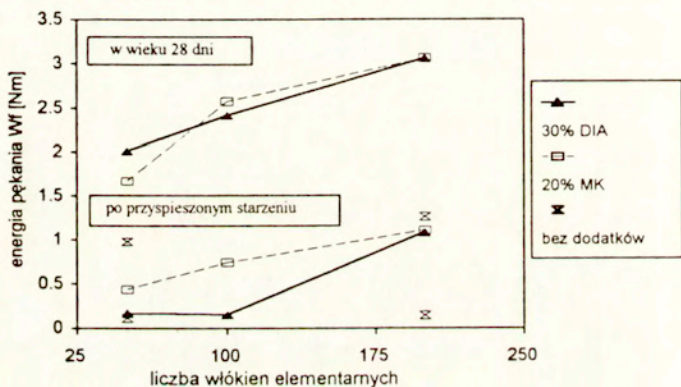
Rys. 5.20 Reprezentatywne przykłady wykresów zginania próbek kompozytów z włóknami o rozmaitej liczbie włókien elementarnych w pasmach (50, 100 lub 200) przy jednakowej zawartości $V_f = 2,54\%$ i przy 20%-owym dodatku metakaolinu



Rys. 5.21 Reprezentatywne przykłady wykresów zginania próbek kompozytów z włóknami o rozmaitej liczbie włókien elementarnych w pasmach (50, 100 lub 200) przy jednakowym dodatku metakaolinu w ilości 40%



Rys. 5.22 Wpływ rodzaju włókien szklanych (zaw. ZrO_2 w szkłe) na energię pękania kompozytów modyfikowanych dodatkami metakaolinu i diatomitu przy $V_f = 2,45\%$

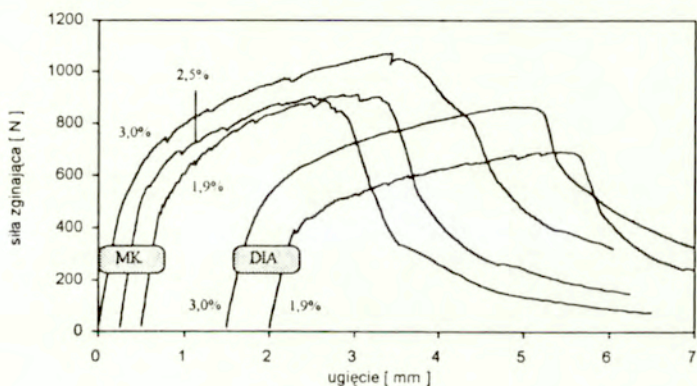


Rys. 5.23 Wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach na energię pękania kompozytów modyfikowanych dodatkiem metakaolinu i diatomitu

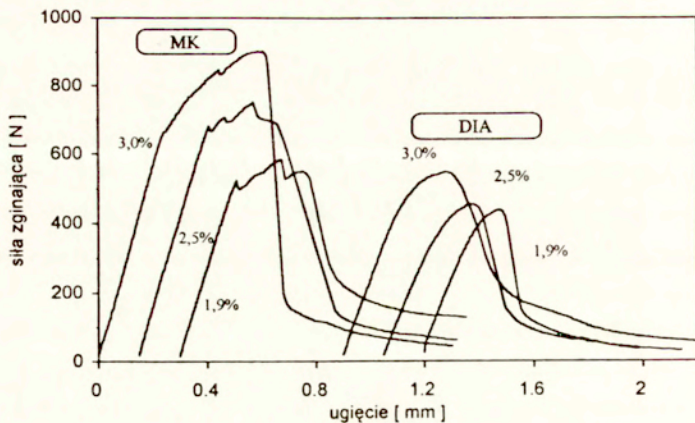
średniej wartości energii pękania sięgający do 20%. Przy rozrzutach wyników W_f w granicach 11%-23% można raczej mówić o tendencji spadkowej, niemniej jednak zauważono wyhamowanie

addytywnych efektów wzrostu liczby włókien i zawartości wysokoreaktywnych dodatków pucolanowych.

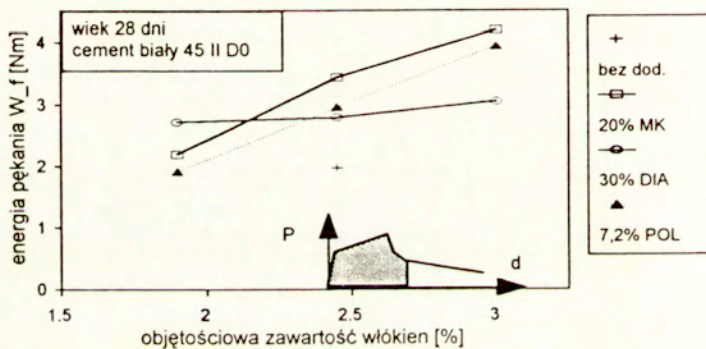
Addytywność efektów modyfikacji matrycy i efektów zawartości włókien analizowano na podstawie wyników energii pęknięcia GRC przy różnych zawartościach włókien w granicach 1,9-3,0% objętościowo. Wyniki badań zestawiono w Tabelcy Z 3 6 przy zawartości włókien 1,9% oraz 3,0%, natomiast wyniki dotyczące $V_f = 2,45\%$ podano wcześniej w Tabelcy Z 3 2. Przykłady wykresów zginania próbek kompozytów o różnej zawartości włókien szklanych pokazano na rys. 5 24 i 5 25. Przedstawione przykłady obejmują dwie kompozycje matrycy cementowej, z dodatkiem 20% metakaolinu oraz z dodatkiem 30% diatomitu, przy zawartości włókien wynoszącej 1,9%, 2,5% i 3,0% objętościowo. Niezależnie od zawartości włókien, obserwowano wzmocnienie próbek przy zginaniu, po przekroczeniu zakresu odkształceń liniowo-sprężystych, a także stopniowe osłabianie materiału po przekroczeniu maksimum obciążenia. W obserwowanym zakresie wpływ zawartości włókien na kształt wykresów zginania nie zaznaczał się w sposób jakościowy, lecz jedynie ilościowy. Ze wzrostem zawartości włókien wzrastała strefa wzmocnienia materiału, natomiast spadek obciążenia w strefie osłabienia był wolniejszy.



Rys. 5 24 Reprezentatywne przykłady wykresów zginania próbek GRC o różnej zawartości włókien szklanych (% obj) w wieku 28 dni przy dodatku 20% metakaolinu (MK) oraz przy dodatku 30% diatomitu (DIA)



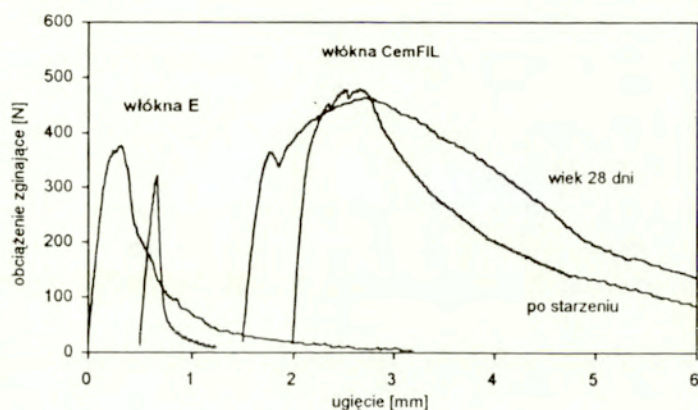
Rys. 5.25 Reprezentatywne przykłady wykresów zginania próbek kompozytów przy różnej zawartości włókien szklanych cyrkonowych po przyspieszonym starzeniu w wodzie 50°C przez 84 dni przy dodatku 20% metakaolinu (MK) oraz przy dodatku 30% diatomitu (DIA)



Rys. 5.26 Wpływ zawartości włókien szklanych na energię pęknięcia kompozytów modyfikowanych dodatkami mineralnymi lub dodatkiem organicznym

Rys. 5.26 ilustruje wpływ zawartości włókien ze szkła cyrkonowego na energię pęknięcia kompozytów bez dodatków oraz z dodatkiem pucolanowym bądź organicznym. Zaobserwowano znaczny wzrost energii pęknięcia wskutek wzrostu zawartości włókien w badanym zakresie. W przypadku kompozytów w wieku 28 dni wzrost ten sięgał 90-104%, z wyjątkiem kompozytu modyfikowanego diatomitem, który charakteryzował znacznie mniejszy wzrost W_f , tj. do 12%. Po okresie przyspieszonego starzenia zaobserwowano, że wzrostowi V_f od 1,9% do 3,0% towarzyszył wzrost energii pęknięcia od 48% do 133%, ale i tak uzyskane wartości energii pęknięcia były znacznie mniejsze od wartości charakteryzujących kompozyty w wieku 28 dni.

Dodatkowe dane dotyczące wpływu rodzaju włókien szklanych na energię pęknięcia przy zginaniu uzyskano jako wynik wspólnych badań IPPT PAN - IMMB Opole [5.18], [5.28]. Stosowano identyczną metodykę badań, jak podano w Rozdziale 3, przy czym zakres badań objął włókna szklane cyrkonowe CemFIL 62/2 oraz krajowe włókna szklane typu E. Na rys. 5.27 pokazano reprezentatywne przykłady wykresów zginania próbek z kompozytów cementowych z włóknami cyrkonowymi oraz z włóknami E, uzyskane podczas badań na tym samym stanowisku badawczym w maszynie Instron (por. Rozdz.3). W przeciwieństwie do próbek z kompozytów z włóknami cyrkonowymi, próbki z włóknami E charakteryzowało dość kruche zachowanie się w próbie zginania. Już w wieku 28 dni



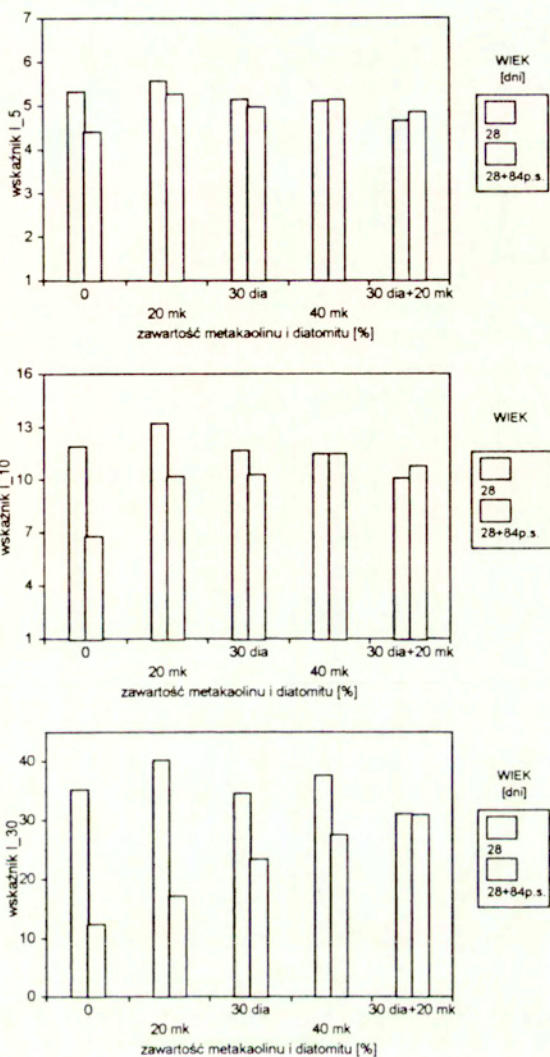
Rys. 5.27 Reprezentatywne przykłady wykresów zginania kompozytów z włóknami E oraz z włóknami cyrkonowymi, w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu (cement portl. 45 Gorazdże, zawartość metakaolinu 10%, $V_f = 2,3\%$ obj.)

energia pęknięcia W_{fu} kompozytów z włóknami cyrkonowymi była średnio aż osiem razy większa niż energia pęknięcia kompozytów z włóknami E. Po przyspieszonym starzeniu w wodzie o temperaturze 56°C przez 56 dni ten stosunek między wartościami średnimi W_{fu} zwiększył się do około trzynastu. Pomimo stosowania dodatku 10% metakaolinu proces degradacji włókien E w matrycy cementowej przebiegał na tyle szybko, że nawet przed rozpoczęciem procedury starzenia ich wpływ na odporność na pęknięcie przy zginaniu był radykalnie zmniejszony. Uzyskane wyniki wskazują więc poziom odniesienia, a jednocześnie negatywnie kwalifikują próby uzyskania podwyższonej trwałości kompozytów z włóknami E poprzez dodatek metakaolinu.

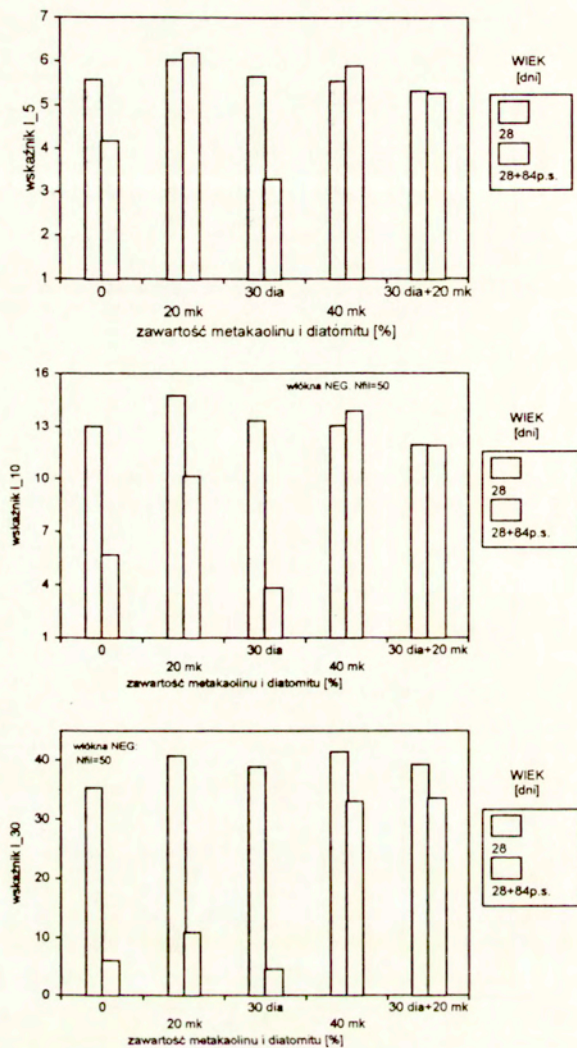
5.1.6 Wpływ modyfikacji matrycy i rodzaju włókien na wskaźniki odporności na pęknięcie

Wskaźniki odporności na pęknięcie przy zginaniu I_3 , I_{10} i I_{30} zestawiono w Tablicach Z.3.7-3.9 w formie wartości średnich i odchylenia standardowego. Rozrzut wyników w grupach próbek był wyraźnie mniejszy niż w odniesieniu do energii pęknięcia przy zginaniu; współczynniki zmienności mieściły się w granicach od kilku do kilkunastu procent. Świadczy to o dobrej powtarzalności kształtu uzyskanych wykresów zginania. Ilustrację wpływu starzenia oraz stosowanych modyfikacji matrycy GRC na wskaźniki odporności na pęknięcie przedstawiono na rysunkach 5.28-34. Na podstawie rys. 5.28 można przeanalizować wpływ starzenia na wskaźniki I_3 , I_{10} i I_{30} w zależności od zawartości dodatków pucolanowych. Różnice wartości średnich wskaźnika I_3 przed i po starzeniu mieściły się w granicach $\pm 0,5$, co w zestawieniu z wartościami odchylenia standardowego oznaczało brak istotnego wpływu starzenia na wskaźnik I_3 . Niezależnie od rodzaju i zawartości dodatków pucolanowych wskaźnik I_3 był bliski wartości 5. Na tej podstawie można wnioskować o znakomitej odporności na pęknięcie przy zginaniu zarówno przed jak i po starzeniu. Taki wniosek okazał się jednak fałszywy w odniesieniu do wskaźników I_{10} i I_{30} , których wartości istotnie zmniejszały się wskutek starzenia. Stwierdzono istotny wpływ dodatków pucolanowych na te wskaźniki odporności na pęknięcie, określone na próbkach po przyspieszonym starzeniu. Ze wzrostem zawartości dodatków pucolanowych od 0 do 50% wskaźnik I_{30} wzrastał od około 12 do około 31, natomiast wskaźnik I_{10} wzrastał od około 7 do około 11. Przy najwyższych stosowanych zawartościach dodatków, 40% i 50%, wartości tych wskaźników I_{10} i I_{30} wyniosły odpowiednio ok. 11 oraz 28+31.

Powyższe spostrzeżenia odnoszą się również do serii próbek zbrojonych włóknami o innej liczbie włókien elementarnych (por. Rys. 5.29). Przy najwyższych zawartościach dodatków, 40% i 50%, nie stwierdzono istotnego wpływu liczby włókien elementarnych na wartości I_{10} i I_{30} po starzeniu.

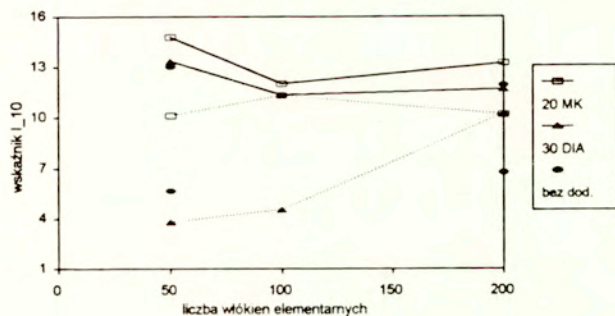


Rys. 5.28 Wpływ przyspieszonego starzenia (p.s.) oraz dodatków metakaolinu (mk) i diatomitu (dia) na wskaźniki odporności na pęknięcie kompozytów GRC z włóknami NEG przy liczbie włókien elementarnych $N_{\text{el}} = 200$ oraz zawartości włókien $V_f = 2.5\%$



Rys. 5.29 Wpływ przyspieszonego starzenia (p.s.) oraz dodatków metakaolinu (mk) i diatomitu (dia) na wskaźniki odporności na pękanie kompozytów GRC z włóknami NEG przy liczbie włókien elementarnych $N_{fil} = 50$ oraz zawartości włókien $V_f = 2.5\%$

Na rys. 5.30 przedstawiono natomiast zależność między liczbą włókien elementarnych na wskaźnik I_{10} kompozytów modyfikowanych mniejszą ilością metakaolinu i diatomitu. Jedyne w przypadku 30%-owej zawartości diatomitu zaobserwowano znaczny wzrost I_{10} ze wzrostem liczby włókien elementarnych. W pozostałych przypadkach kompozytów wpływ liczby włókien na I_{10} , jak również na I_{30} , nie był istotny.

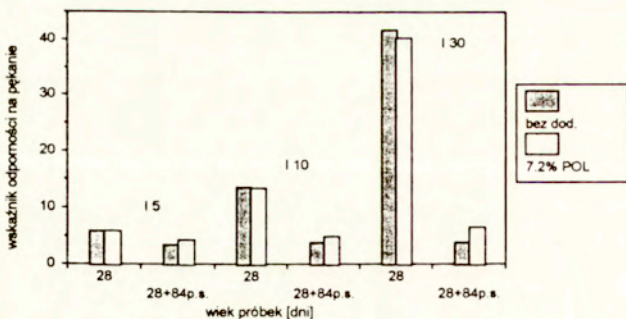


Rys. 5.30 Wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach oraz dodatków metakaolinu (MK) i diatomitu (DIA) na wskaźnik I_{10} odporności na pękanie GRC w wieku 28 dni (linie ciągłe) oraz po przyspieszonym starzeniu (linie przerywane)

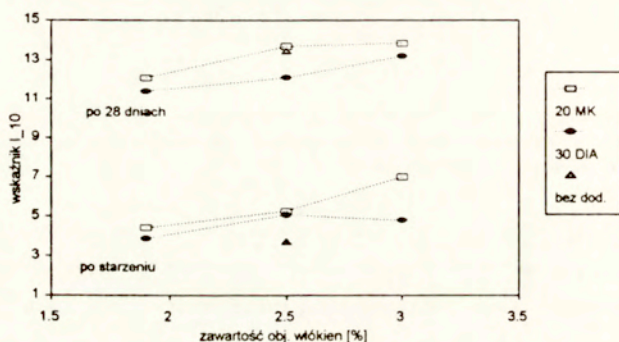
Na rys. 5.31 przedstawiono wpływ dodatku emulsji akrylu na wskaźniki odporności na pękanie przed i po starzeniu. Jak poprzednio, wskaźnik I_3 był mało wrażliwy na przyspieszone starzenie materiału, natomiast wskaźnik I_{30} najostrej odzwierciedlał skutki starzenia. Efekty dodatku emulsji akrylu w ilości 7,2% nie były dostrzegalne na próbkach badanych w wieku 28 dni. Po starzeniu stwierdzono niewielki wzrost wskaźników I_{10} i I_{30} , odpowiednio o ok. 30% i ok. 76%, w wyniku tego dodatku żywicznego.

Łączny efekt dodatków pucolanowych i zmiennej zawartości włókien na wskaźniki odporności na pękanie przedstawiono na rys. 5.32 na przykładzie wskaźnika I_{10} . W zakresie zawartości włókien od 1,9% do 3,0% wskaźnik I_{10} wzrastał o około 2. Wyjątkiem były próbki o 30%-owej zawartości diatomitu, które po starzeniu charakteryzowały się wskaźnikami I_{10} nie zmieniającymi się wyraźnie ze wzrostem V_f i nieznacznie tylko wyższymi niż wskaźnik I_{10} próbek bez dodatków.

Wyniki uzyskane na próbkach z cementu "Chełm", zestawione w Tablicy Z 3.9, były zgodne z omówionymi wynikami próbek z cementu "Wejherowo". Zachowały się zarówno relacje między wskaźnikami odporności na pękanie, jak też efekty starzenia. A zatem różnice w składzie obu grup



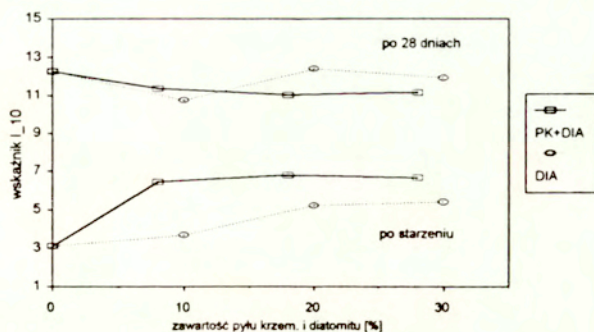
Rys. 5.31 Wpływ dodatku emulsji polimeru akrylu (POL) na wskaźniki odporności na pękanie GRC z włóknami CemFil 62/2 w wieku 28 dni oraz po przyspieszonym starzeniu (p. s.)



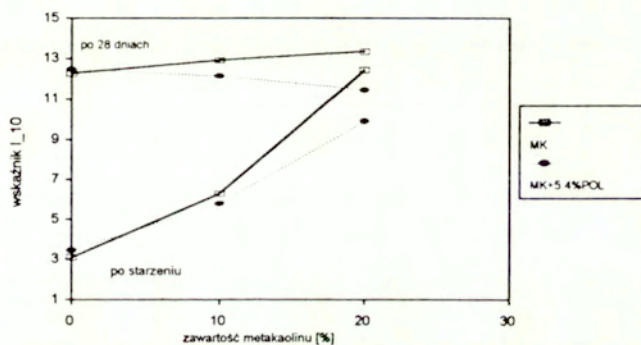
Rys.5.32 Łączny efekt dodatków puculanowych i zawartości włókien CemFil 62/2 na wskaźnik odporności na pękanie I_{10} przed i po starzeniu.

kompozytów, dotyczące składu cementu, uziarnienia piasku oraz nieco innego wskaźnika w/c, okazały się drugorzędne w odniesieniu do kształtu wykresów zginania. Wpływ o zasadniczym znaczeniu, tj. dodatków puculanowych, na wskaźniki odporności na pękanie kompozytów GRC wykonanych z cementu "Chełm" zilustrowano na rys. 5.33-34. Analiza dodatków diatomitu i pyłu krzemionkowego wykazała, że w stosowanym zakresie zawartości dodatków wskaźnik I_{10} próbek w wieku 28 dni mieścił się w granicach 11-12, natomiast I_{30} w granicach 29-39. Po przyspieszonym starzeniu stwierdzono, że wskaźnik I_{10} wzrastał ze wzrostem zawartości dodatków od około 3 do około 7 (Rys. 5.33). Zatem spadek wartości wskaźnika I_{10} , podobnie zresztą jak I_{30} , był nieznacznie hamowany w efekcie stoso-

ania tych dodatków. Bardziej efektywny okazał się dodatek metakaolinu, który przy 20%-owej zawartości prawie zupełnie zniwelował różnicę I_{10} wywołaną procesem starzenia (Rys 5.34).



Rys 5.33 Wpływ zawartości dodatku pyłu krzemionkowego (PK) i diatomitu (DIA) na wskaźnik odporności na pękanie I_{10} przed i po starzeniu (cement "Chełm").



Rys 5.34 Wpływ zawartości metakaolinu (MK) oraz emulsji polimeru akrylu (POL) na wskaźnik odporności na pękanie I_{10} przed i po starzeniu (cement "Chełm").

Wpływ dodatku żywicznego, ujawniający się na tym wykresie nieznacznym obniżeniem I_{10} w stosunku do próbek bez tego dodatku, może być wyjaśniony na podstawie zmniejszonego modułu Younga. Z uwagi na sposób obliczania wskaźników odporności na pękanie, zmniejszenie modułu Younga wpływa na zwiększenie znajdującego się w mianowniku pola powierzchni pod liniową częścią wykresu zginania. Zatem obserwowany spadek I_{10} w wyniku stosowania emulsji akrylowej nie był związany z istotną

istotną zmianą opadającej części wykresu zginania.

Niejednoznaczność oceny kompozytów cementowych na podstawie wskaźników odporności na pękanie jest zresztą znana i była opisana np. w [5.29]-[5.31]. Również porównanie materiałów na podstawie wskaźników określonych po starzeniu prowadzi do ich innej oceny niż w wieku 28 dni, czyli przed starzeniem. Najwyższe doraźne wskaźniki odporności na pękanie uzyskano przy 20%-owej zawartości metakaolinu, natomiast najmniejszy spadek wartości wskaźników wskutek starzenia uzyskano przy 40% lub 50% zawartości dodatków. Zatem optymalna zawartość metakaolinu z uwagi na analizowane wskaźniki zawiera się w przedziale 20-40% i zależy od wagi kryteriów doraźnej i długotrwałej odporności na pękanie.

5.1.7 Wnioski

Obecność dodatków mineralnych spowodowała powiększenie wzrastającej części wykresów siły zginającej w funkcji ugięcia, w szczególności w zakresie pozasprężystym. Po starzeniu próbek, efekty obecności dodatków mineralnych obserwowano również w części opadającej, tj. zmniejszenie prędkości opadania wykresu po przekroczeniu siły maksymalnej.

W wieku 28 dni stwierdzono istotny wzrost energii pękania W_f wraz ze wzrostem zawartości metakaolinu i diatomitu, natomiast dodatek pyłu krzemionkowego wywołał niewielki spadek energii pękania. W badanym zakresie zawartości metakaolinu stwierdzono maksimum energii pękania przy zawartości równej 20%.

Wskutek starzenia próbek kompozytów bez dodatków stwierdzono spadek W_f do poziomu 7-9% początkowej wartości, natomiast dodatek metakaolinu umożliwił skuteczne hamowanie tego spadku; wartości energii pękania GRC z metakaolinem były wielokrotnie większe w porównaniu do kompozytu bez dodatków. Dodatek diatomitu stosowany wraz z metakaolinem również umożliwił utrzymanie długotrwałej energii pękania na wysokim poziomie. Przy zawartościach dodatków nie mniejszych niż 40% uzyskiwano wysokie wartości długotrwałej energii pękania, znacznie przekraczające energię pękania kompozytów bez dodatków w wieku 28 dni.

Wzrost energii pękania wskutek dodatku emulsji akrylowej zaobserwowany przed starzeniem nie został stwierdzony po starzeniu, ani nie okazał się addytywny w stosunku do efektów dodatku metakaolinu. Addytywność efektów dodatków metakaolinu i emulsji akrylowej stwierdzono natomiast na podstawie próbek GRC wykonanych w technologii natryskowej.

Efektem wzrostu liczby włókien elementarnych był istotny wzrost energii pękania w wieku 28 dni, jak też po starzeniu przy zawartości dodatków pucolanowych nie większych niż 30%. Przy

wyższych zawartościach dodatków efekt wzrostu energii pęknięcia wskutek wzrostu liczby włókien elementarnych był wyhamowany.

Na podstawie analizy wpływu dodatków pucolanowych i starzenia na wskaźniki odporności na pęknięcie stwierdzono istotne różnice oceny trwałości przy zastosowaniu wskaźnika I_3 , który nie zmienił się istotnie wskutek starzenia, oraz przy użyciu wskaźników I_{10} i I_{30} . Na podstawie wyników 28-dniowych stwierdzono brak wyraźnej korelacji między wartościami wskaźników i zawartością dodatków pucolanowych. Po starzeniu stwierdzono wyraźnie rosnącą zależność wskaźników I_{10} i I_{30} od zawartości metakaolinu oraz diatomitu. Wywołany procesem starzenia spadek wartości wskaźników odporności na pęknięcie był tylko nieznacznie hamowany przy zastosowaniu dodatków pyłu krzemionkowego i diatomitu. Znacznie bardziej efektywny okazał się dodatek metakaolinu, którego 20% zawartość w kompozytach z cementu niskoalkalicznego radykalnie niwelowała spadek I_{10} wskutek starzenia.

Różnice w składzie dwóch grup kompozytów GRC, dotyczące składu cementu, uziarnienia piasku oraz nieco innego wskaźnika w/c, nie wpływały zasadniczo na relacje między wartościami energii pęknięcia, między wskaźnikami odporności na pęknięcie, jak też na efekty starzenia.

Porównanie materiałów na podstawie wskaźników określonych po starzeniu prowadzi do ich innej oceny niż przed starzeniem. Najwyższe doraźne wskaźniki odporności na pęknięcie uzyskano przy 20%-owej zawartości metakaolinu, natomiast najmniejszy spadek wartości wskaźników wskutek starzenia uzyskano przy zawartości dodatków nie mniejszej niż 40%. Można oczekiwać, że optymalna zawartość metakaolinu z uwagi na analizowane wskaźniki zawiera się w przedziale 20-40% i zależy od wagi kryteriów doraźnej i długotrwałej odporności na pęknięcie.

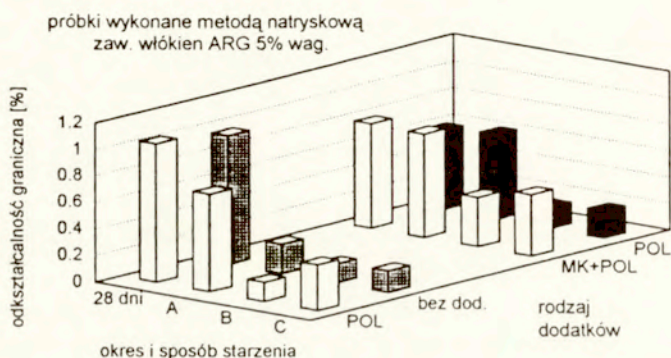
5.2 Odształcalność graniczna przy zginaniu

5.2.1 Stan wiedzy

Publikacje [5.32] - [5.37] oraz [5.5] i [5.7] fragmentarycznie podejmują zagadnienia wpływu dodatków pucolanowych i żywiczych na odształcalność graniczną kompozytów GRC wykonanych techniką natryskiwania. W pracach [5.32] i [5.33] analizowano względne efekty dodatku metakaolinu do matrycy modyfikowanej dodatkiem polimeru akrylu w ilości około 4,7% objętościowo. Stosowano różne metody przyspieszonego starzenia kompozytów, tzn. oprócz przechowywania w wodzie o temperaturze 50 °C, stosowano cykliczne suszenie i moczenie (do 100 cykli) oraz cykliczne zamrażanie i rozmrażanie (do 300 cykli). Interesujące było stwierdzenie, że niezależnie od stosowanej metody starzenia, dodatek metakaolinu w ilości 20% powodował radykalne zahamowanie spadku odształ-

całości granicznej wskutek starzenia. Po 300 cyklach zmrzania i rozmrażania kompozyt modyfikowany dodatkiem metakaolinu i polimeru akrylu charakteryzował się odkształcalnością graniczną na poziomie 0,9% (względny spadek o około 25%), natomiast po 100 cyklach moczenia-suszenia odkształcalność graniczna spadła do około 0,4%. W porównaniu z kompozytami bez metakaolinu największy względny wzrost długotrwałej odkształcalności granicznej, aż czterokrotny, zaobserwowano przy stosowaniu procedury starzenia polegającej na cyklicznym moczeniu i suszeniu.

Łączny efekt dodatków popiołu lotnego w ilości 40% i lateksu gumy styrenowo-butadienowej w ilości 13,5% suchej masy na odkształcalność graniczną GRC przy rozciąganiu przedstawiono w [5 34] i [5 35]. Po 10 latach starzenia naturalnego GRC odkształcalność graniczna przy rozciąganiu wynosiła 0,054% przy stosowaniu obu dodatków, natomiast 0,062% bez dodatku organicznego. Odmienną ocenę efektywności dodatku organicznego w postaci emulsji polimeru akrylu przedstawiono w przeglądowych pracach [5 36] i [5 37]. Rys. 5.35 ilustruje wpływ sposobu starzenia próbek GRC wykonanych techniką natryskiwania na przykładach kompozytów wykonanych z dodatkiem emulsji akrylowej, a także metakaolinu. Stwierdzono, że prędkość redukcji odkształcalności granicznej wskutek starzenia naturalnego była co najmniej dwukrotnie mniejsza w przypadku kompozytów modyfikowanych dodatkiem emulsji akrylowej, pomimo że wyniki starzenia przyspieszonego w wodzie nie wskazywały na istnienie tak istotnych różnic.



Rys. 5.35 Wpływ sposobu starzenia na odkształcalność graniczną GRC z dodatkiem emulsji akrylowej (POL, 5% obj.) oraz metakaolinu (MK, 25% masy cementu jako dodatek): A - starzenie naturalne przez 9-10 lat, B- w wodzie 50°C przez 84 dni, C-cykliczne suszenie i moczenie 50 cykli [5 36]

W pracy [5.38] podano fragmentaryczne wyniki badań GRC wykonanych techniką wylewania, aczkolwiek tylko w zakresie właściwości doraźnych, bez ujęcia efektów starzenia. Przy zawartości włókien wynoszącej około 2,6% objętościowo uzyskano średnie wartości odkształcalności granicznej ϵ_u przy zginaniu 0,30% i 0,39%, odpowiednio przy dodatku 5% polimeru akrylu oraz bez tego dodatku.

Przedmiotem pracy [5.39] był m.in. wpływ rodzaju włókien szklanych na odkształcalność graniczną próbek GRC, wykonanych techniką natryskiwania, poddanych przyspieszonemu starzeniu w wodzie o temperaturze 50 °C. Po 26-tygodniowym starzeniu próbek stwierdzono spadek odkształcalności przy rozciąganiu z 0,90% do poziomu 0,04% przy stosowaniu włókien CemFil 2. Natomiast przy zastosowaniu włókien E i dodatku polimeru akrylu w ilości 15% objętościowo zanotowano analogiczny spadek odkształcalności przy rozciąganiu od 0,50% do 0,23%.

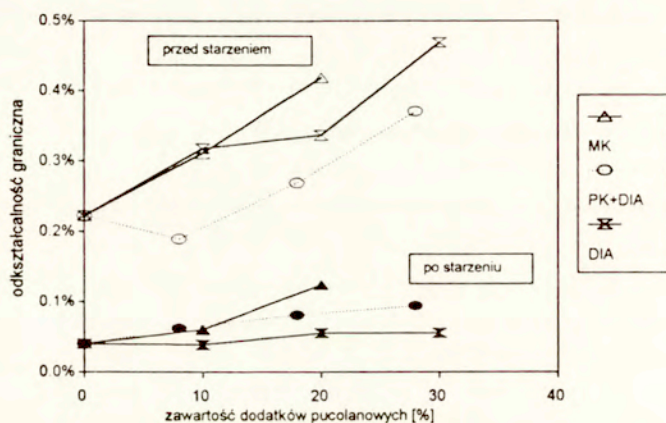
Ponieważ wspomniane prace zawierają tylko dane wycinkowe w odniesieniu do efektów dodatków pucolanowych oraz dotyczą przeważnie kompozytów wykonanych techniką natryskiwania, istnieje potrzeba szerszego poznania wpływu na odkształcalność graniczną kompozytów dodatków metakaolinu, diatomitu i pyłu krzemionkowego, ewentualnie łącznie z dodatkiem emulsji polimeru akrylu. Nieznane są też wpływ liczby włókien elementarnych na doraźną i długotrwałą odkształcalność graniczną GRC.

5.2.2 Wpływ dodatków pucolanowych

Badania odkształcalności granicznej kompozytów GRC, częściowo zaprezentowane w [5.40]-[5.42], przeprowadzone zostały w zakresie parametrów materiałowych określonym w 5.1.2 na próbkach o wymiarach 14x225x49mm, poddanych zginaniu według metodyki opisaney w 3.2. Badania przeprowadzono zarówno po 28 dniach od wykonania próbek, jak też po starzeniu, łącznie prawie 400 próbek o składzie podanym w Tablicach Z 2.1 do Z 2.8.

Wpływ zawartości dodatków mineralnych na odkształcalność graniczną GRC analizowano na podstawie wyników przedstawionych w Załączniku 3 w Tablicach Z 3.10 - Z 3.16, w których zamieszczono zarówno zmierzone wartości wydłużenia na rozciąganej powierzchni próbki ϵ_u oraz odkształcenia granicznego ϵ_u obliczonego na podstawie wartości ugięcia próbki, jak wyjaśniono w Rozdziale 3. Obie wartości odpowiadały maksymalnej sile zginającej. W tablicach zamieszczono wartości średnie i odchylenie standardowe wyników w grupach od 4 do 6 próbek, przy czym należy zauważyć, że dane uzyskane z pomiarów przy użyciu ekstensometru nie były kompletne z powodu trudności technicznych w początkowym etapie badań. Wpływ zawartości dodatków metakaolinu (MK), diatomitu

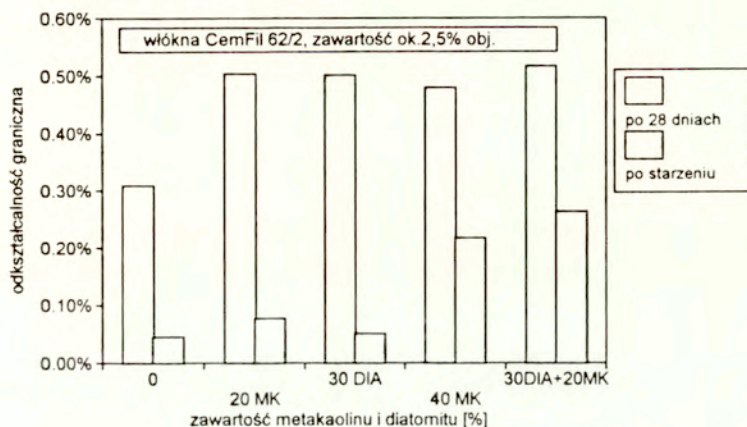
(DIA) oraz pyłu krzemionkowego (PK) na odkształcalność graniczną GRC przed starzeniem i po starzeniu pokazano na rys. 5.36, na podstawie wartości odkształcalności granicznej ϵ_u . Zaobserwowany wzrost odkształcalności granicznej w przypadku dodatku metakaolinu oraz diatomitu, był jakościowo bardzo podobny, jak w odniesieniu do energii pęknięcia W_{fu} . Również zmienność ϵ_u w przypadku łącznego stosowania pyłu krzemionkowego i diatomitu (linia przerywana na tym rysunku) miała analogiczny charakter, jak w przypadku energii pęknięcia.



Rys. 5.36 Wpływ dodatków pucolanowych na odkształcalność graniczną ϵ_u kompozytów przed i po starzeniu (cement Chełm, włókna CemFil 62/2)

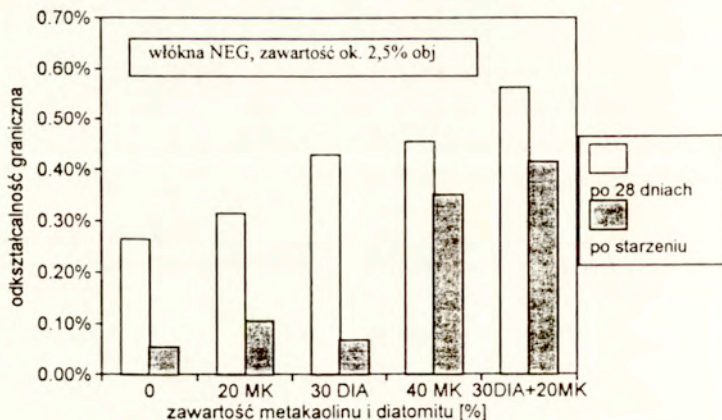
Nie zaobserwowano istotnych różnic wpływu dodatków mineralnych w odniesieniu do odkształcalności granicznej obliczonej na podstawie ugięcia ϵ_u oraz zmierzonej wartości wydłużenia ϵ_{ue} na rozciąganej powierzchni próbki. Zatem oba parametry odkształcalności jednakowo pod względem jakościowym opisywały zjawisko odporności na pęknięcie i kruchości. Warto zwrócić uwagę, że wskutek starzenia wartości zarówno ϵ_u oraz ϵ_{ue} ulegały wyraźnemu zmniejszeniu w odniesieniu do wartości przed starzeniem. Wskutek starzenia kompozytu bez dodatków mineralnych stwierdzono spadek ϵ_u z 0,22% do 0,04%. Dodatek 20% metakaolinu pozwolił na zachowanie po przyspieszonym starzeniu odkształcalności granicznej około 0,125%, a więc na poziomie około 56% wyjściowej wartości dla kompozytu bez dodatków pucolanowych. Inne dodatki pucolanowe, tj. diatomit i pył krzemionkowy, były mniej skuteczne w hamowaniu spadku odkształcalności granicznej wskutek procesów starzenia.

Analogicznie, jak w przypadku cementu niskoalkalicznego, można przeanalizować wpływ badanych dodatków mineralnych na odkształcalność graniczną przy zginaniu próbek GRC z cementu Wejherowo. Na rys. 5.37 pokazano zależność średniej wartości odkształcalności granicznej ϵ_u przy zginaniu od zawartości metakaolinu i diatomitu. Przebieg zależności był jakościowo podobny do zmienności W_{fb} , obserwowany wzrost ϵ_u ze wzrostem ilości dodatków, oraz spadek ϵ_u wskutek przyspieszonego starzenia mają podobny charakter.



Rys. 5.37 Wpływ zawartości metakaolinu (MK) i diatomitu (DIA) na odkształcalność graniczną próbek GRC z cementu Wejherowo przed i po starzeniu

Porównanie wpływu dodatków mineralnych na ϵ_u przy zastosowaniu włókien NEG (Tablica Z 3.12) pozwala na sformułowanie następujących spostrzeżeń. Na rys. 5.38 zilustrowano wpływ zawartości dodatku metakaolinu i/lub diatomitu na odkształcalność graniczną kompozytów ϵ_u określoną w wieku 28 dni (przed starzeniem) i po okresie przyspieszonego starzenia. Analizując wyniki badań przeprowadzonych w wieku 28 dni stwierdzono, że w zakresie stosowanych zawartości metakaolinu i diatomitu uzyskano wzrost ϵ_u z poziomu 0,26% do poziomu 0,56%, tzn poprawę o ponad 100% w stosunku do kompozytu bez dodatków. Po okresie przyspieszonego starzenia zależność ϵ_u od łącznej zawartości metakaolinu i diatomitu była wyraźnie rosnąca; stosując jednocześnie dodatek 20% metakaolinu wraz z 30% diatomitu uzyskano wzrost ϵ_u od 0,06% do 0,42% czyli siedmiokrotnie. Przy zastosowaniu 40% metakaolinu średnia wartość ϵ_u po starzeniu wynosiła 0,35%, tj. ok. sześciokrotnie więcej niż odkształcalność graniczna kompozytu bez dodatków. Zatem, pomimo przyspieszonego starzenia w wodzie,

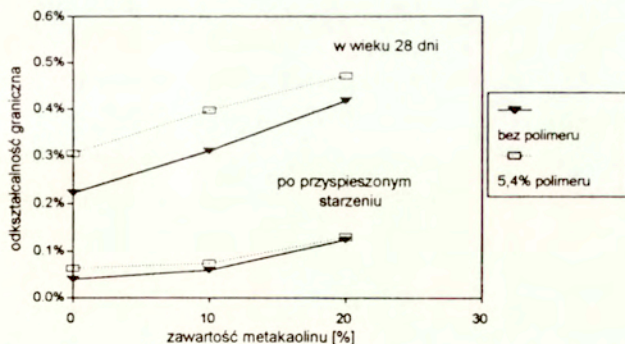


Rys. 5.38 Wpływ zawartości metakaolinu i diatomitu na odkształcalność graniczną GRC z cementu białego Wejherowo przed i po starzeniu

kompozyty wykonane z omawianymi dodatkami w ilości co najmniej 40% charakteryzowały się dużą odkształcalnością graniczną, przekraczającą nawet poziom ϵ_u kompozytu nie zawierającego dodatków badanego w wieku 28 dni. Zatem stosowane dodatki pozwalały na radykalne podwyższenie długotrwałej odkształcalności kompozytów GRC.

5.2.3 Łączny wpływ dodatków pucolanowych i organicznych

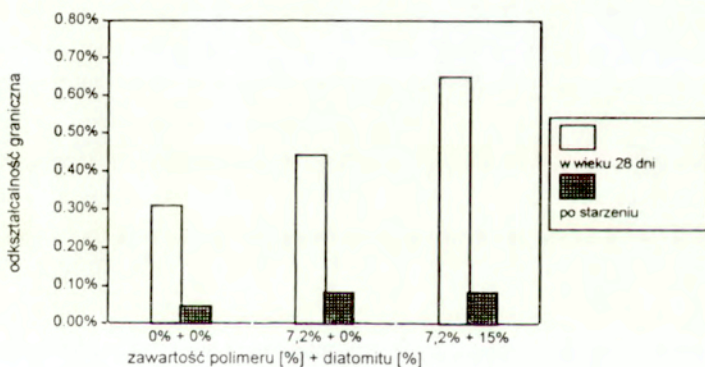
Efekty łącznego stosowania metakaolinu i emulsji akrylowej w odniesieniu do odkształcalności granicznej GRC przedstawiają liczbowe wyniki badań w Tablicach Z 3.10 i Z 3.11 oraz wykresy na rys. 5.39 i 5.40. Wzrost średniej wartości odkształcalności granicznej wskutek łącznego dodatku metakaolinu i emulsji akrylowej osiągnął poziom maksymalnie 112% powyżej odkształcalności GRC bez dodatków. Stwierdzono, że w rozpatrywanym zakresie zawartości dodatków mineralnych dodatek emulsji akrylowej wywoływał jednakowy przyrost odkształcalności granicznej. Takie korzystne wyniki uzyskane po 28 dniach nie utrzymały się po przyspieszonym starzeniu w wodzie. Zanotowano wówczas spadek ϵ_{ud} do poziomu 0,06% i 0,13% odpowiednio w przypadku próbek wykonanych z dodatkiem 5,4% emulsji akrylowej oraz z taką samą ilością emulsji wraz z dodatkiem 20% metakaolinu. A zatem relatywny spadek odkształcalności granicznej wskutek starzenia sięgał 72-79%. Ponadto efekt stosowania emulsji akrylowej praktycznie zanikał ze wzrostem zawartości metakaolinu. Zauważony



Rys. 5.39 Wpływ zawartości metakaolinu i emulsji polimeru akrylu na odkształcalność graniczną ϵ_u kompozytów przed i po przyspieszonym starzeniu (cement Chełm)

brak istotnej różnicy między odkształcalnością graniczną kompozytów modyfikowanych samym dodatkiem 20% metakaolinu i łącznym dodatkiem 20% metakaolinu wraz z 5,4% polimeru akrylu pozwala negować addytywność efektów tych dodatków po przyspieszonym starzeniu w wodzie o temperaturze 50 °C.

Na rys. 5.40 zilustrowano wpływ jednoczesnej modyfikacji kompozytów dodatkiem diatomitu i emulsji polimeru akrylu na odkształcalność graniczną ϵ_u kompozytów badanych przed starzeniem i po starzeniu. Zaobserwowany wzrost odkształcalności granicznej wskutek dodatku polimeru i diato-



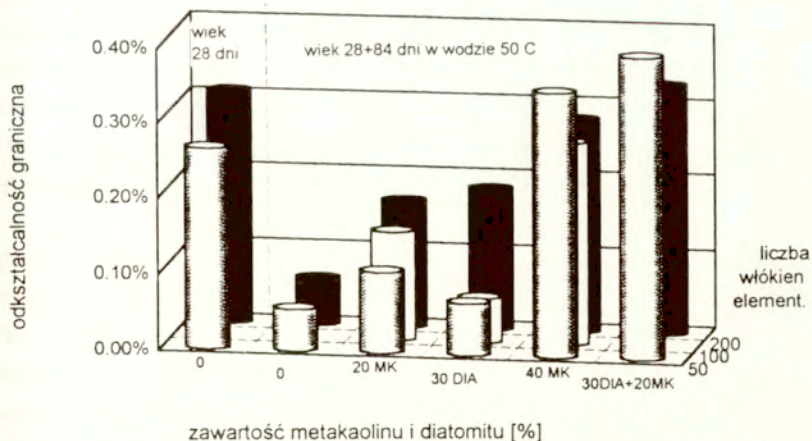
Rys. 5.40 Wpływ dodatku emulsji polimeru akrylu i diatomitu na odkształcalność graniczną ϵ_u kompozytów GRC z cementu Wejherowo

mitu był jakościowo podobny, jak w odniesieniu do energii pęknięcia W_f . Podobne były także względne spadki ϵ_u wskutek przyspieszonego starzenia. Dodatek 7,2% polimeru, niezależnie od obecności diatomitu, spowodował utrzymanie odkształcalności granicznej na poziomie 1,5 raza wyższym w odniesieniu do kompozytu bez dodatków.

Łączny wpływ dodatków mineralnych i organicznych na odkształcalność graniczną GRC był również przedmiotem badań autora w odniesieniu do kompozytów wykonywanych metodą natryskiwania (por. [5.8], [5.43]-[5.44]). W przypadku kompozytu modyfikowanego jednocześnie metakaolinem i polimerem akrylu odkształcalność graniczna ϵ_u w wieku 28 dni wynosiła 1,32% ($\pm 0,08\%$), natomiast po przyspieszonym starzeniu wynosiła 1,03% ($\pm 0,08\%$). A zatem łączne stosowanie metakaolinu oraz polimeru akrylu spowodowało utrzymanie odkształcalności granicznej kompozytu na wysokim poziomie, odpowiadającym średnio 78% odkształcalności granicznej kompozytu w wieku 28 dni.

5.2.4 Wpływ rodzaju włókien szklanych i zawartości włókien

Wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach na odkształcalność graniczną GRC przedstawiają wyniki liczbowe ϵ_u oraz ϵ_{uc} podane w Tablicach Z 3.12 -Z 3.14 oraz Z 3.11. Na rys. 5.41, zilustrowano ten wpływ, ograniczając się do wyników badań po starzeniu, z tym że podane zostały początkowe wartości odkształcalności granicznej GRC bez dodatków pucolanowych. Wskutek przyspieszonego starzenia odkształcalność graniczna kompozytów spadła do poziomu 15%-17% w stosunku do odkształcalności 28-dniowej. Wpływ liczby włókien elementarnych był tutaj nieznaczny, natomiast wzrastał w przypadku kompozytów zawierających 20% MK oraz 30% DIA. Oznacza to addytywny efekt wzrostu liczby włókien i zawartości dodatków pucolanowych w odniesieniu do odkształcalności granicznej, podobnie jak w odniesieniu do energii pęknięcia. Jak poprzednio, zaobserwowano zmniejszenie addytywności tych efektów przy wysokiej zawartości dodatku pucolanowego, tj. 40% metakaolinu. Niezależnie od liczby włókien elementarnych, odkształcalność graniczna tak modyfikowanych kompozytów ustaliła się po przyspieszonym starzeniu na poziomie około 70% odkształcalności określonej po 28 dniach. Jak wynika z przedstawionych obserwacji, intensywność wpływu liczby włókien elementarnych na odkształcalność graniczną kompozytów idzie w parze ze wzrostem za zawartości wysokoreaktywnych dodatków pucolanowych tylko do pewnej granicznej zawartości tych dodatków, przy której zmiana liczby włókien przestaje być zauważalna. Przy wysokiej zawartości dodatków wysokoreaktywnych zanika więc efekt wzrostu odkształcalności granicznej kompozytów związany ze wzrostem liczby włókien elementarnych.



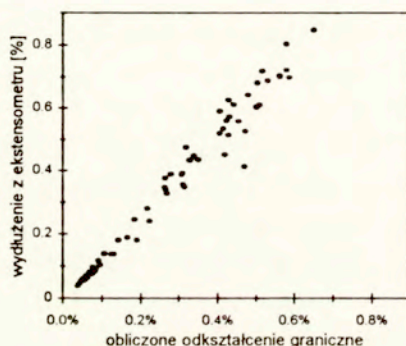
Rys. 5.41 Wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach na odkształcalność graniczną ϵ_u kompozytów modyfikowanych dodatkami metakaolinu (MK) i diatomitu (DIA)

Na podstawie danych w Tablicach Z 3.11 i Z 3.13 można przeanalizować wpływ rodzaju włókien na odkształcalność graniczną GRC przy różnych modyfikacjach pucolanowych. Wspomniane tablice przedstawiają wyniki uzyskane przy stosowaniu włókien o jednakowej liczbie włókien elementarnych w pasmach, lecz różniących się składem szkła i preparacją powierzchniową (CemFil 62/2 oraz NEG). Średnie wartości odkształcalności granicznej w wieku 28 dni były wyższe w przypadku włókien CemFil o około 20%, niezależnie od ilości i rodzaju dodatków pucolanowych. Relacja ta odwróciła się po starzeniu próbek, bowiem wartości ϵ_u były o 22-84% wyższe w przypadku włókien NEG przy stosowaniu dodatku metakaolinu, natomiast przy stosowaniu dodatku diatomitu różnice wynikające z rodzaju włókien nie były istotne. Powyższe spostrzeżenie o mniejszych zmianach odkształcalności granicznej wskutek starzenia GRC z włóknami NEG można skorelować z zawartością tlenu cyrkonu w szkłe większą niż w przypadku włókien CemFil. Obserwacja ta jest zgodna ze znanymi wynikami badań wytrzymałości pasm włókien na rozciąganie (ang. strand-in-cement) [5.45], które pokazały silną korelację zmniejszania spadku wytrzymałości pasm włókien szklanych w zasadowym środowisku zaczynu cementowego ze wzrostem zawartości tlenu cyrkonu w szkłe. Jednakże niedostatecznie poznanym czynnikiem w tym przypadku pozostaje wpływ preparacji powierzchniowej włókien, którego nie można odseparować od efektu składu szkła przy stosowaniu handlowych form włókien.

Addytywność wpływu zawartości włókien i modyfikacji matrycy GRC była przedmiotem analizy

na podstawie danych przedstawionych w Tabelcy Z 3.15 i Z 3.16 oraz wcześniej w Tabelcy Z 3.11. W zakresie zawartości objętościowej włókien od 1,9% do 3,0% stwierdzono wzrost odkształcalności granicznej ϵ_u próbek badanych przed i po starzeniu o około $50\% \pm 17\%$ przy względnym wzroście zawartości włókien o 58%. Analogiczny wzrost odkształcalności ze wzrostem V_f obliczony na podstawie wydłużeń ϵ_{ue} wynosił 54%, tj. był jeszcze bardziej zbliżony do liniowego. Wyjątkiem były tu wyniki serii zawierającej 30% diatomitu, których anomalie można pewnie przypisać dużym rozrzutom w ramach serii.

W tym kontekście należy przypomnieć, że odkształcalność graniczna ϵ_u oznacza umowną wartość odkształcenia zdefiniowaną jak dla materiału liniowo-sprężystego. Chociaż taka definicja jest rozpowszechniona i wprowadzona do przepisów normalizacyjnych (por. Rozdział 8), jej niedostatki mogą być źródłem niejasności takich jak powyżej. W omawianym programie badań przewidywano weryfikację adekwatności definicji odkształcalności granicznej poprzez odrębny pomiar wydłużenia na powierzchni rozciąganej próbki podczas jej zginania. Na podstawie danych zamieszczonych w Tablicach Z 3.10-Z 3.16 zestawiono średnie wartości ϵ_u obliczone na podstawie ugięcia przy maksymalnym obciążeniu z wydłużeniem ϵ_{ue} zmierzonym ekstensometrem i przedstawiono na rys. 5.42.



Rys. 5.42 Porównanie wartości ϵ_u obliczonych na podstawie ugięcia przy maksymalnym obciążeniu z wydłużeniem ϵ_{ue} zmierzonym ekstensometrem

Stwierdzono równość obu wartości w zakresie umownych wartości odkształceń do ok. 0,2%, natomiast powyżej wydłużenia mierzone ekstensometrem były na ogół wyższe od obliczonych wartości ϵ_u . Ponieważ na przedstawione porównanie ϵ_u oraz ϵ_{ue} wpływają także niepewności pomiarowe, a także dosyć duże rozrzuty wyników w seriach, trudno wyciągnąć jednoznaczne konkluzje. Zagadnienie

to powinno być przedmiotem dalszych studiów, obejmujących równocześnie badania na osiowe rozciąganie.

5.2.5 Wnioski

Zaobserwowano wzrost odkształcalności granicznej ϵ_u ze wzrostem zawartości dodatku metakaolinu, jak też diatomitu, podobnie jak w przypadku energii pęknięcia W_{fu} . W zakresie stosowanych zawartości dodatków pucolanowych w wieku 28 dni uzyskano ponad dwukrotny wzrost odkształcalności granicznej. Łączne stosowanie dodatku diatomitu i metakaolinu przyniosło pozytywne efekty.

Wskutek starzenia wartości ϵ_u ulegały wyraźnemu zmniejszeniu, ponad pięciokrotnemu przy matrycach bez dodatków mineralnych. Zależność długotrwałej odkształcalności granicznej od zawartości metakaolinu, a także metakaolinu z diatomitem, była silnie rosnąca; przy wysokiej zawartości dodatków stwierdzono 6-7-krotny wzrost odkształcalności GRC. Pomimo przyspieszonego starzenia w wodzie, kompozyty wykonane z omawianymi dodatkami w ilości co najmniej 40% charakteryzowały się dużą odkształcalnością graniczną, przekraczającą poziom odkształcalności GRC przed starzeniem.

Wskutek starzenia efekt stosowania emulsji akrylowej praktycznie zanikał ze wzrostem zawartości metakaolinu, chociaż w wieku 28 dni dodatek żywiczny wywoływał jednakowy przyrost odkształcalności granicznej w rozpatrywanym zakresie zawartości dodatków mineralnych. Jednoznaczną addytywność efektów dodatku metakaolinu i dodatku emulsji akrylowej stwierdzono w przypadku próbek wykonanych w technologii natryskowej: łączne stosowanie dodatków spowodowało utrzymaniem długotrwałej odkształcalności granicznej na wysokim poziomie, odpowiadającym prawie 80% odkształcalności granicznej kompozytu przed starzeniem.

Wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach na długotrwałą odkształcalność graniczną wzrastał w zakresie małych zawartości metakaolinu lub diatomitu. Stwierdzono addytywność efektów wzrostu liczby włókien elementarnych i zawartości tych dodatków, ale przy zawartościach $\geq 40\%$ zaobserwowano zmniejszenie addytywności tych efektów, tj. niezależnie od liczby włókien elementarnych, długotrwała odkształcalność graniczna tak modyfikowanych kompozytów ustaliła się na poziomie około 70% odkształcalności określonej po 28 dniach. Równocześnie stwierdzono wzrost odkształcalności granicznej ϵ_u próbek badanych przed i po starzeniu proporcjonalny do wzrostu zawartości objętościowej włókien w rozpatrywanym zakresie.

Zastosowanie dodatków pucolanowych, metakaolinu wysokoreaktywnego i diatomitu, umożliwia uzyskanie pożądanej, wysokiej długotrwałej odkształcalności granicznej kompozytów GRC.

5.3 Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu

5.3.1 Stan wiedzy

Jak wcześniej wspomniano, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i moduł sprężystości są właściwościami GRC, które należy rozważać równocześnie z miarami odporności na pęknięcie. Wpływ modyfikacji maty, jak też zawartości i rodzaju włókien szklanych na wytrzymałość na zginanie GRC był przedmiotem licznych publikacji, obejmujących próbki poddawane starzeniu naturalnemu i przyspieszonemu, np. cytowanych prac [5.1] - [5.7], [5.25]-[5.26], [5.32]-[5.39] oraz prac autora: [5.8], [5.18], [5.28] i [5.40]-[5.43]. Wśród wymienionych prac jest kilka o charakterze przeglądowym, toteż podsumowanie stanu wiedzy potraktowano tu wycinkowo, podając tylko najważniejsze wyniki.

Znane jest zjawisko zmniejszania się wytrzymałości na zginanie GRC z upływem czasu i znana jest nieznaczna tylko skuteczność dodatków pucolanowych, takich jak popioły lotne, na zahamowanie tego spadku. W pracach [5.34]-[5.35] analizowano wytrzymałość na zginanie GRC przy zastosowaniu popiołów lotnych zastępujących cement w ilości do 50% jego masy. Większą skuteczność dodatków stosowanych w celu zmniejszenia efektów starzenia na f_{zg} stwierdzono w odniesieniu do pyłu krzemionkowego w pracach [5.3]-[5.4] oraz metakaolinu stosowanego łącznie z emulsją polimeru akrylu [5.7], [5.33]. Brak istotnego wpływu dodatku pyłu krzemionkowego na f_{zg} stwierdzili natomiast Bergström i Gram [5.23].

W publikacji [5.46] dokonano podsumowania wieloletnich obserwacji efektów składu szkła według stanu wiedzy na rok 1986 na wytrzymałość natryskiwanych kompozytów GRC na zginanie, natomiast wpływ zawartości włókien i ich długości, będący przedmiotem badań w brytyjskim Building Research Establishment, przedstawiono w [5.13]- [5.14]. Wpływ liczby włókien elementarnych (N_{fil}) w pasmach na wytrzymałość na zginanie f_{zg} podjęto wycinkowo w pracy [5.47], ograniczając się do badań próbek w wieku 28 dni. Stwierdzono, że przy zmniejszeniu N_{fil} od 400 do 100 istotnie zmniejszała się tzw. optymalna zawartość włókien szklanych, tj. taka, powyżej której obserwowano już spadek wytrzymałości na zginanie.

Cytowane prace dotyczyły kompozytów wykonanych techniką natryskiwania, ewentualnie z odpowietrzaniem próżniowym, lub układania pasm włókien ciągłych, toteż adekwatność powyższych stwierdzeń należałoby zweryfikować w odniesieniu do kompozytów wykonanych metodą wylewania, z uwagi na możliwe efekty separacji włókien w pasmach. Tym efektem przypisano bowiem w [5.48] brak istotnego wpływu dodatków pyłu krzemionkowego i popiołu lotnego na długotrwałą wytrzymałość na zginanie GRC. Fragmentarycznie tylko znany jest wpływ dodatków metakaolinu,

diatomitu i pyłu krzemionkowego na dorazną i długotrwałą wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu kompozytów GRC. Nieznany pozostaje wpływ N_{fl} na długotrwałą wytrzymałość GRC na zginanie oraz nieznaną są zagadnienia addytywności efektów wzrostu zawartości włókien i modyfikacji matrycy kompozytów wykonanych techniką wylewania.

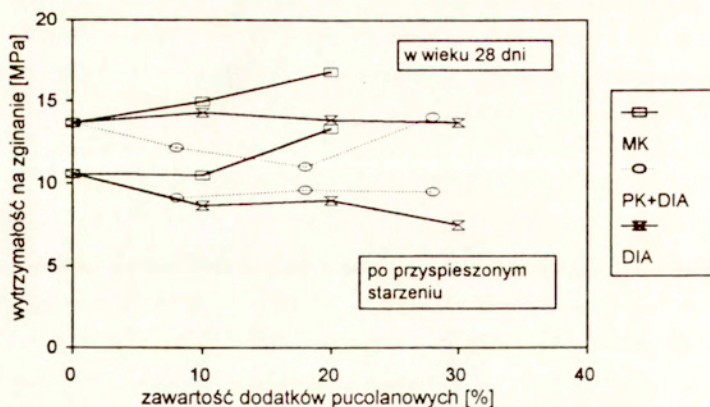
5.3.2 Wpływ dodatków pucolanowych

Wpływ czynników materiałowych w zakresie podanym w 5.1.2 na wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu badano na próbkach kompozytów wykonanych techniką wylewania, jak też natryskiwania. Stosując metodykę zginania próbek o wymiarach 14x225x49mm albo 9,5x230x60mm, opisaną w 3.2, określono wytrzymałość na zginanie i granicę proporcjonalności kompozytów w wieku 28 dni, jak też po starzeniu. Wartości liczbowe f_{zg} i f_{cr} podano w Załączniku 3 w Tablicach Z 3.17-Z 3.23 w formie wartości średnich i odchylenia standardowego wyników w seriach liczących od 4 do 6 próbek, natomiast składy kompozytów przedstawiają tablice w Załączniku 2.

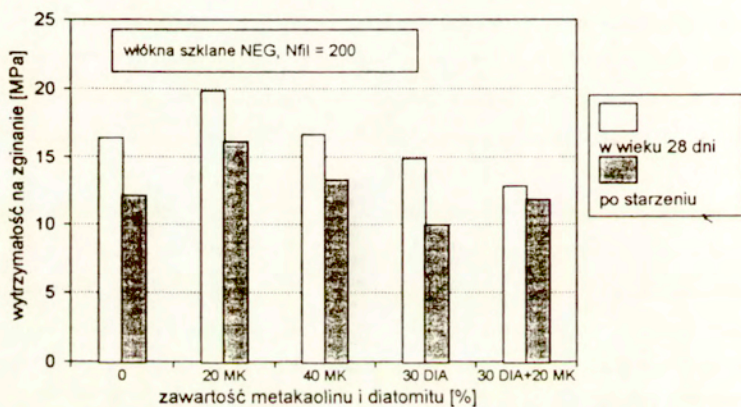
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu próbek z zaprawy bez włókien (seria "0" wg Tablicy Z 2.2) wynosiła od 6 do 6,4 MPa. Na rys. 5.43 przedstawiono efekty zawartości dodatków pucolanowych w odniesieniu do f_{zg} kompozytów z cementu Chełm badanych po 28 dniach oraz po starzeniu. Dodatek diatomitu nie wpływał na f_{zg} po 28 dniach, o tyle po przyspieszonym starzeniu jego obecność była skorelowana z nieznacznym spadkiem wytrzymałości na zginanie. Efekt łącznej obecności pyłu krzemionkowego i diatomitu był podobnie neutralny, bądź negatywny w odniesieniu do wytrzymałości na zginanie. Jedynie dodatek metakaolinu jednoznacznie wywoływał wzrost f_{zg} , zarówno przed, jak i po starzeniu, średnio o 2,7-3,1 MPa przy 20%-owym udziale metakaolinu.

W przypadku GRC z cementu "Wejherowo" zaobserwowano podobne zależności f_{zg} od zawartości dodatków pucolanowych. Jak pokazuje rys. 5.44, największą wytrzymałością na zginanie miał kompozyt zawierający 20% metakaolinu. Stosowanie diatomitu, również z dodatkiem metakaolinu, wywołało obniżenie f_{zg} o 1,5-3,6 MPa w stosunku do 28-dniowej wytrzymałości kompozytu bez dodatków. Spadek f_{zg} w wyniku starzenia zmniejszał się ze wzrostem zawartości metakaolinu. Niemniej jednak przy 20% udziale MK uzyskano najwyższą długotrwałą wytrzymałość na zginanie, wynoszącą 16,2 MPa, bliską 28-dniowej wytrzymałości na zginanie kompozytu bez dodatków. Efektem obecności diatomitu w ilości 30% był natomiast spadek długotrwałej wytrzymałości na zginanie poniżej poziomu wytrzymałości kompozytu bez dodatków.

Na podstawie wyników badań wykonanych wspólnie z IMMB - Opole [5.18], [5.28], można przeanalizować efektywność dodatków metakaolinu prototypowego, otrzymanego w IMMB z krajo-

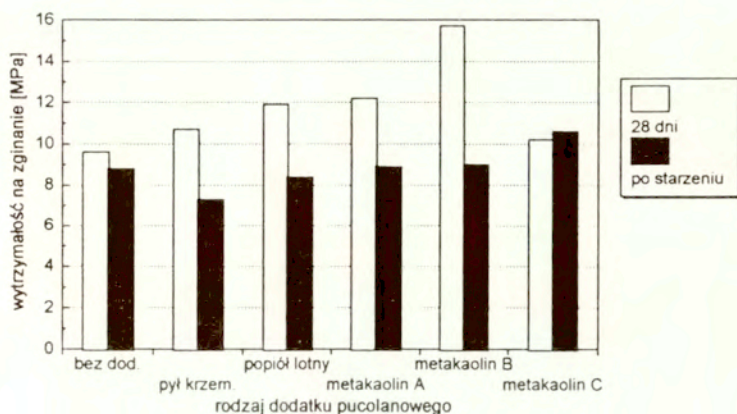


Rys. 5.43 Wpływ zawartości dodatków pucolanowych na wytrzymałość na zginanie kompozytów z włóknami szklanymi CemFil 62/2 (cement Chełm, $V_f = 2,5\%$, MK - metakaolin, PK - pył krzemionkowy, DIA - diatomit)



Rys. 5.44 Wpływ zawartości metakaolinu i diatomitu na wytrzymałość na zginanie kompozytów GRC z cementu Wejherowo przy $V_f = 2,5\%$

wego kaolinu w porównaniu do pyłu krzemionkowego i popiołu lotnego. Rozszerzenie zakresu poznania było możliwe wskutek przyjęcia identycznych założeń wyjściowych, jak wspomniano już w Rozdziale 5.1. Na rys. 5.45 przedstawiono zależność wytrzymałości na zginanie GRC od rodzaju dodatku pucolanowego, stosowanego w ilości 10% masy zastąpionego cementu, przy $V_f = \text{ok. } 2,3\%$.



Rys. 5.45 Wpływ rodzaju dodatków pucolanowych na wytrzymałość na zginanie GRC po 28 dniach oraz po starzeniu w wodzie o temperaturze 50 °C przez 56 dni

Warto zwrócić uwagę na efekty stosowania rozmaitych odmian prototypowego metakaolinu krajowego, uzyskanego z kaolinu ze złoża Maria III w wyniku obróbki termicznej:

"A" - surowiec FPW, obróbka termiczna w temperaturze 800 °C,

"B" - surowiec FPW, obróbka termiczna w temperaturze 900 °C,

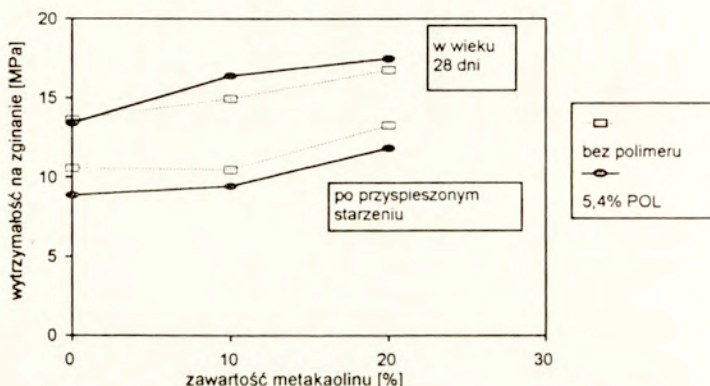
"C" - surowiec KOC, obróbka termiczna w temperaturze 800 °C.

Należy zauważyć, że pomimo znacznego wzrostu f_{zg} wskutek zastosowania metakaolinu "B", aż o 6 MPa w stosunku do kompozytu bez dodatków, po starzeniu wytrzymałości te były praktycznie wyrównane. Dodatni wpływ na f_{zg} po starzeniu, sięgający 2 MPa, zanotowano natomiast w przypadku metakaolinu "C". Z uwagi na małą liczbę próbek (2 lub 3 w serii) i dość duże rozrzuty wyników, powyższe wyniki należy traktować jako wstępne rozeznanie możliwości uzyskania metakaolinu z surowca krajowego. Efekty stosowania metakaolinu prototypowego, w zależności od surowca kaolinowego i sposobu obróbki, były mniej istotne niż metakaolinu importowanego, szczególnie po przyspieszonym starzeniu. Można to powiązać ze wspomnianym w p. 5.1.2.2 większym udziałem fazy

krystalicznej w składzie metakaolinu prototypowego.

5.3.3 Łączny wpływ dodatków pucolanowych i emulsji akrylowej

Efekty jednoczesnej modyfikacji składu kompozytu dodatkami pucolanowymi i żywicznymi obserwowano stosując zawartość emulsji akrylowej w ilości 5,4% lub 7,2% objętościowo, co odpowiadało 6,4% bądź 9% masy polimeru w stosunku do masy spoiwa. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu podano w Tablicach Z 3.18 i Z 3.20. Na rys. 5.46 zilustrowano wpływ dodatku emulsji akrylu oraz metakaolinu na wytrzymałość na zginanie kompozytów przed i po starzeniu. Stwierdzono systematyczny spadek długotrwałej wytrzymałości na zginanie wskutek dodatku emulsji akrylowej, średnio o około 1,4 MPa, niezależnie od zawartości metakaolinu.

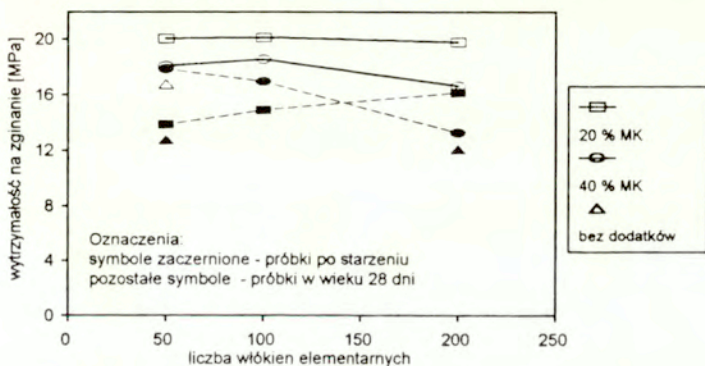


Rys. 5.46 Wpływ dodatku emulsji akrylowej (POL) oraz metakaolinu na wytrzymałość kompozytów na zginanie w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu (cement Chełm)

Większą utratę wytrzymałości kompozytów modyfikowanych dodatkiem emulsji akrylowej można prawdopodobnie przypisać specyficznym warunkom starzenia w wodzie. W tym kontekście można się odwołać do pracy Popowicza [5.49], według której efektem przechowywania próbek w wodzie jest redukcja wytrzymałości betonów modyfikowanych polimerami, w odniesieniu do analogicznych betonów bez dodatków. Chociaż wspomniana praca dotyczyła wytrzymałości na ściskanie betonów bez włókien, przedstawione tam argumenty wspierają pogląd, że zastosowane w obecnym programie warunki starzenia były dramatycznie surowe dla tych materiałów.

5.3.4 Wpływ rodzaju włókien szklanych oraz zawartości włókien

Efekty rodzaju włókien objęły zarówno wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach, jak też wpływ kompozycji szkła. Warto przypomnieć, że zmianę parametru liczby włókien elementarnych badano przy stałej zawartości włókien w kompozycie, wynoszącej 2,5% objętościowo. Na rys. 5.47 zilustrowano wpływ liczby włókien elementarnych w pasmach na średnią wytrzymałość na zginanie trzech serii kompozytów. W odniesieniu do wytrzymałości doraźnej zauważono brak istotnego wpływu liczby włókien elementarnych, zmienianych w zakresie od 50 do 200. Wartości wytrzymałości długotrwałej nie wykazują natomiast systematycznego wpływu liczby włókien. Ze wzrostem liczby włókien od 50 do 200 stwierdzono tendencję wzrostu długotrwałej wytrzymałości na zginanie o 1,3 MPa przy zawartości 20% MK, natomiast przy 40% zawartości MK zanotowano jej spadek o 2,1 MPa. W przypadku kompozytu bez dodatków oraz kompozytu zawierającego 30% diatomitu nie stwierdzono istotnego wpływu liczby włókien na $f_{m,28}$, ani przed ani po starzeniu.

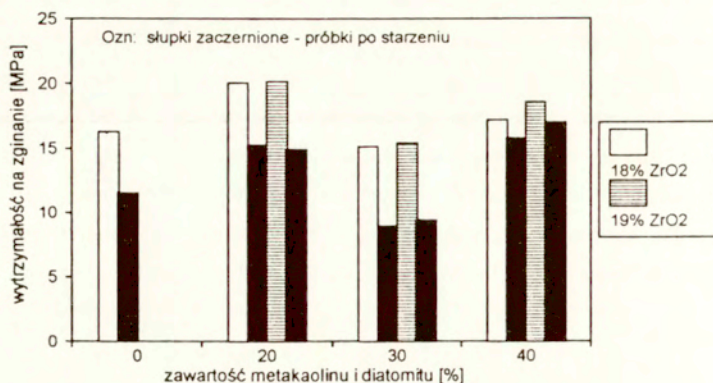


Rys. 5.47 Wpływ liczby włókien elementarnych na wytrzymałość na zginanie kompozytów GRC po 28 dniach i po starzeniu

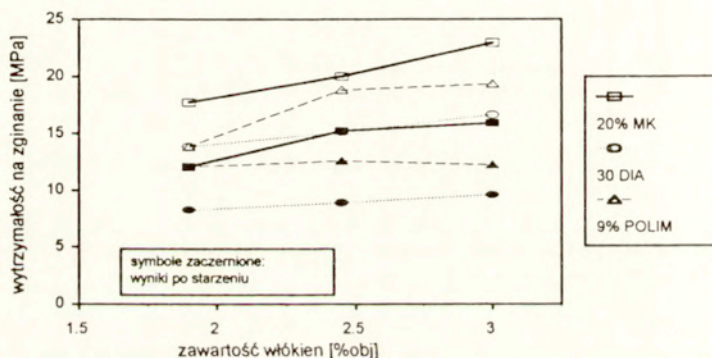
Wpływ kompozycji szkła, badany w zakresie włókien CemFil 62/2 i NEG, podany w Tablicach 5.20 i 5.23, także nie okazał się istotny. Niezależnie od zawartości tlenu cyrkonu w szkłe, stwierdzono jednakową wytrzymałość na zginanie kompozytów (rys 5.48).

Badania autora objęły niewielki zakres zmienności zawartości włókien w kompozytach, od 1,9% do 3,0% objętościowo, który był możliwy przy wykonaniu kompozytów metodą "premix". Rys.

5.49 ilustruje wpływ zawartości włókien ze szkła cyrkonowego na wytrzymałość na zginanie kompozytów bez dodatków oraz z dodatkiem pucolanowym bądź dodatkiem emulsji akrylowej. Ze wzrostem zawartości włókien od 1,9% do 3,0% zaobserwowano wyraźny wzrost doraznej wytrzymałości na zginanie, o około 2-3 MPa. Natomiast wytrzymałość długotrwała wzrastał wskutek takiego wzrostu



Rys. 5.48 Wpływ zawartości metakaolinu i diatomitu na wytrzymałość na zginanie kompozytów z włóknami ze szkła o różnej zawartości tlenku cyrkonu (CemFil i NEG)



Rys. 5.49 Wpływ zawartości włókien na wytrzymałość na zginanie (doraźną i długotrwałą) kompozytów cementowych z włóknami szklanymi

V_f jedynie w przypadku kompozytu modyfikowanego metakaolinem, o ok. 4 MPa. Pozostałe badane kompozyty, modyfikowane diatomitem lub polimerem akrylowym, nie wykazywały wpływu zmiany zawartości włókien na długotrwałą wytrzymałość na zginanie.

5.3.5 Porównanie f_{zg} z granicą proporcjonalności f_{cr}

We wszystkich przypadkach próbek badanych na zginanie, zarówno w wieku 28 dni jak też po starzeniu (łącznie $2 \times 38 + 3 = 79$ serii), uzyskane wartości naprężenia odpowiadającego granicy proporcjonalności f_{cr} były mniejsze od wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu f_{zg} . Wartości średnie f_{cr} , jak też rozrzuty wyników w seriach próbek podano w Tablicach Z 3.17- Z 3.23. Zarówno skład badanych kompozytów, jak też proces starzenia miały wpływ na stwierdzone różnice między f_{cr} i f_{zg} , czyli na tzw. wzmocnienie materiału. Największe różnice między średnimi wartościami f_{cr} i f_{zg} po starzeniu zanotowano w przypadku serii # 44 (40%MK): 9,3 MPa najmniejsze natomiast w przypadku serii #41 (bez dodatków, $N_{gr}=200$): 0,8 MPa. Analogiczne różnice między średnimi wartościami f_{cr} i f_{zg} po 28 dniach sięgały maksymalnie 13,5 MPa (seria #24, 20% MK, $V_f=3\%$), natomiast zasadniczo mieściły się w granicach 7-9 MPa. Wszystkie badane kompozyty GRC można zakwalifikować do materiałów ze wzmocnieniem, nazywanych niekiedy kompozytami wysokowartościowymi (ang. high-performance composites, [5 50]) lub kompozytami EEC (ang. engineered cementitious composites). Nie stwierdzono istotnego wpływu włókien na wartości f_{cr} , toteż uznano że dalsza analiza wpływu modyfikacji matrycy na wartości granicy proporcjonalności jest poza zakresem niniejszej pracy. Niemniej jednak wartości f_{cr} będą wykorzystane w dalszej części pracy, w Rozdziale 8 przy weryfikacji modelu predykcji odkształcalności granicznej GRC.

5.3.6 Wnioski

Dodatek diatomitu nie wpływał na wytrzymałość na zginanie f_{zg} po 28 dniach, natomiast po przyspieszonym starzeniu jego obecność była skorelowana z nieznacznym spadkiem wytrzymałości na zginanie. Efekt łącznej obecności pyłu krzemionkowego i diatomitu był podobnie neutralny, bądź negatywny w odniesieniu do wytrzymałości na zginanie. Jedynie dodatek metakaolinu jednoznacznie wywoływał wzrost f_{zg} , zarówno przed, jak i po starzeniu.

Spadek f_{zg} w wyniku starzenia zmniejszał się ze wzrostem zawartości metakaolinu, natomiast już przy zawartości 20% uzyskano długotrwałą wytrzymałość na zginanie bliską 28-dniowej wytrzymałości kompozytu bez dodatków, natomiast maksymalne wartości długotrwałej wytrzymałości na zginanie sięgały prawie 18 MPa przy $V_f=2,5\%$. Efekty stosowania metakaolinu prototypowego z

surowca krajowego, w zależności od surowca kaolinowego i sposobu obróbki, były mniej istotne niż metakaolinu importowanego, szczególnie po przyspieszonym starzeniu, co można wyjaśnić większym udziałem fazy krystalicznej w składzie metakaolinu prototypowego.

Stwierdzono nieznaczny, ale systematyczny spadek długotrwałej wytrzymałości na zginanie wskutek dodatku emulsji akrylowej, który można prawdopodobnie przypisać specyficznym warunkom starzenia w wodzie.

Nie stwierdzono systematycznego, istotnego wpływu liczby włókien elementarnych na wartości f_{zg} . Ze wzrostem liczby włókien elementarnych od 50 do 200 stwierdzono tendencję wzrostu długotrwałej wytrzymałości na zginanie przy zawartości 20% MK, natomiast przy 40% zawartości MK zanotowano nieznaczny jej spadek. Wytrzymałość długotrwała na zginanie istotnie powiększała się wskutek wzrostu zawartości włókien od 1,9% do 3,0% jedynie w przypadku kompozytów modyfikowanych metakaolinem. Kompozyty modyfikowane diatomitem lub polimerem akrylowym nie wykazywały wpływu zmiany zawartości włókien na długotrwałą wytrzymałość na zginanie.

Zarówno skład badanych kompozytów, jak też proces starzenia miały wpływ na stwierdzone tzw. wzmocnienie materiału przypisywane obecności włókien, tj. różnice między wytrzymałością na zginanie f_{zg} i granicą proporcjonalności f_{cr} . Wysokie długotrwałe wzmocnienie GRC uzyskuje się przy wysokich zawartościach metakaolinu wysokoreaktywnego.

5.4 Moduł sprężystości GRC

5.4.1 Stan wiedzy

W zakresie niewielkich zawartości objętościowych włókien szklanych, mniejszych niż 5% objętościowo, ich wpływ na moduł sprężystości GRC jest znikomy, zgodnie z tzw. prawem mieszanin. W pracy [5.51] przedstawiono przegląd kilkunastu modeli teoretycznych dotyczących modułu Younga (liniowego współczynnika sprężystości) kompozytów cementowych z włóknami. Zgodnie z tym opisem wartości modułu sprężystości zmieniają się jak w przypadku innych kompozytów cementowych, głównie w funkcji właściwości matrycy, takich jak porowatość, zawartość i rodzaj ziaren kruszywa oraz dodatków. Istotną różnicę stanowi fakt, że cechy sprężyste GRC określa się również w funkcji długotrwałości starzenia. Na podstawie [5.34] i [5.39] można stwierdzić, że w wieku 28 dni kompozyty GRC wykonane techniką natryskiwania charakteryzują się modułem sprężystości ok. 20-25 GPa, przy czym jeszcze niższe wartości uzyskuje się przy wysokiej zawartości dodatków pucolanowych, np. 15 GPa przy 50% zastąpieniu cementu popiołem lotnym. Z upływem czasu wartości modułu sprężystości

na ogół wzrastają w zależności od warunków przechowywania, np o około 20-33% w ciągu 10 lat przechowywania próbek w temperaturze 20°C w wodzie lub w warunkach suchych lub w ciągu 10-26 tygodni przechowywania próbek w wodzie o temperaturze 50°C. Obserwowany wzrost modułu sprężystości przypisuje się zarówno wzrostowi modułu matrycy wskutek przedłużonej hydratacji cementu, jak też postulowanemu wzrostowi przyczepności włókien do matrycy [5.34]. W odniesieniu do kompozytów modyfikowanych dodatkami żywicznymi obserwuje się natomiast bądź znikomy wzrost modułu Younga z upływem czasu lub nieznaczny spadek, np. z poziomu 13-16 MPa o około 2 MPa wskutek naturalnego starzenia kompozytów w ciągu 9-11 lat [5.36]. Z uwagi na wspomnianą znikomą zależność modułu sprężystości od zawartości włókien, anizotropia właściwości sprężystych kompozytów, której można oczekiwać na podstawie opisu Hashina i Rosena (por. [5.52]), była przedmiotem nielicznych prac dotyczących kompozytów GRC. W badaniach [5.53] zauważono różnice modułów sprężystości przy ściskaniu i przy rozciąganiu próbek GRC wykonanych techniką natrysku.

Degradacja współczynnika odkształcalności poza zakresem odkształceń liniowo-sprężystych była przedmiotem rozważań jedynie w przypadku GRC o niezmiennym składzie [5.54]. W pracach [5.55] - [5.57] zaproponowano interpretację zmniejszania współczynnika odkształcalności wskutek zmian strukturalnych polegających na tzw. stabilnym mikropękaniu. Stwierdzono, że metody badania emisji akustycznej i mikroskopii fluoroscencyjnej można stosować w celu charakteryzowania zjawiska mikropęknięcia w kompozytach wykazujących mikropęknięcie rozproszone, zwane też wielokrotnym zarysowaniem (*ang. multiple cracking*).

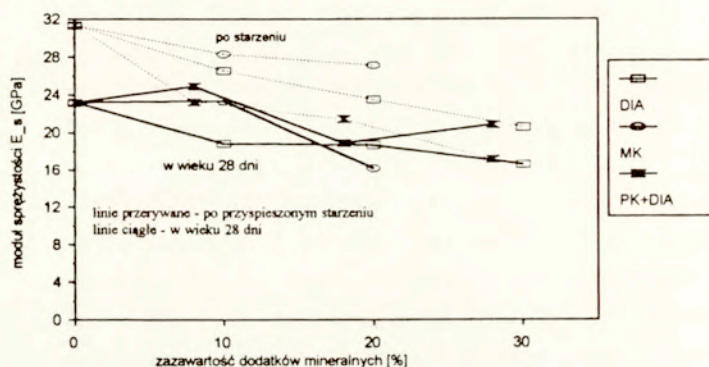
Opublikowane wyniki badań dotyczą prawie wyłącznie kompozytów wykonanych techniką natryskiwania, natomiast brak danych obejmujących kompozyty GRC wykonane techniką wylewania. Równocześnie brak danych doświadczalnych dotyczących wpływu dodatków metakaolinu i diatomitu na moduł odkształcenia GRC zarówno przed jak i po starzeniu. Poznanie wpływu czynników materiałowych na współczynnik odkształcalności poza zakresem sprężystym ma istotne znaczenie do rozpoznania zjawisk stabilnego lub niestabilnego rozwoju rys w procesie zniszczenia kompozytów GRC, a także jest niezbędne do ilościowej analizy odkształcalności granicznej kompozytów przy użyciu modeli wykorzystujących teorię ACK (por. Rozdział 8).

5.4.2 Wpływ składu kompozytów i przyspieszonego starzenia

Wpływu składu kompozytów cementowych z włóknami szklanymi oraz przyspieszonego starzenia na moduł sprężystości analizowano na próbkach o wymiarach 14x225x49mm wykonanych techniką wylewania. Badania przeprowadzone zostały w zakresie parametrów materiałowych określonym w

5.1.2, stosując metodykę opisaną w 3.4, zarówno po 28 dniach od wykonania próbek, jak też po starzeniu. Dodatkowo właściwości sprężyste kompozytów określono metodą rezonansową przy użyciu urządzenia Grindosonic.

Wartości modułu sprężystości E_s (wartości średnie, jak też odchylenie standardowe w seriach liczących 4-6 próbek) podano w Tablicach Z 3.17 - Z 3.23, natomiast skład GRC w Tablicach Z 2.1 do Z 2.8. Należy zauważyć, że rozrzuty wyników E_s w grupach próbek były niewielkie, na ogół w granicach 3-7%. Na rys. 5.50 pokazano wpływ zawartości dodatków mineralnych na moduł sprężystości kompozytów wykonanych z cementu Chełm przy zawartości włókien 2,5% objętościowo. Liniami przerywanymi połączone zostały średnie wartości uzyskane w przypadku próbek w wieku 28 dni. Wyniki uzyskane po przyspieszonym starzeniu w wodzie o temperaturze 50°C przez 84 dni połączone liniami ciągłymi.

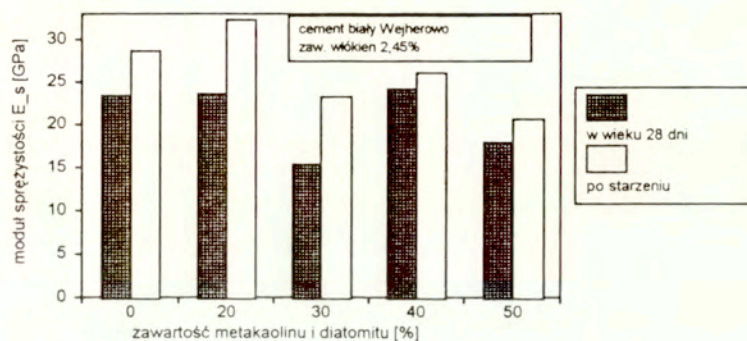


Rys. 5.50 Wpływ zawartości dodatków mineralnych na moduł sprężystości kompozytów w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu w wodzie o temperaturze 50°C przez 84 dni

Niezależnie od wieku kompozytów, obserwowano spadek modułu sprężystości ze wzrostem zawartości dodatków pucolanowych. W odniesieniu do próbek badanych w wieku 28 dni, przy największych stosowanych tu zawartościach dodatków pucolanowych spadek E_s sięgał do około 5 GPa w porównaniu z wartością uzyskaną w przypadku kompozytu bez dodatków. Wskutek przyspieszonego starzenia w wodzie w temperaturze 50 °C przez okres 84 dni zanotowano podwyższenia modułu sprężystości z poziomu około 23,2 GPa do 31,4 GPa w przypadku kompozytu bez dodatków. Podwyższenie modułu sprężystości wskutek przyspieszonego starzenia zanotowano również w odniesieniu do kompozytów modyfikowanych dodatkami pucolanowymi, przy czym stwierdzono

tendencję zmniejszania tego przyrostu przy wzrastającej zawartości dodatków.

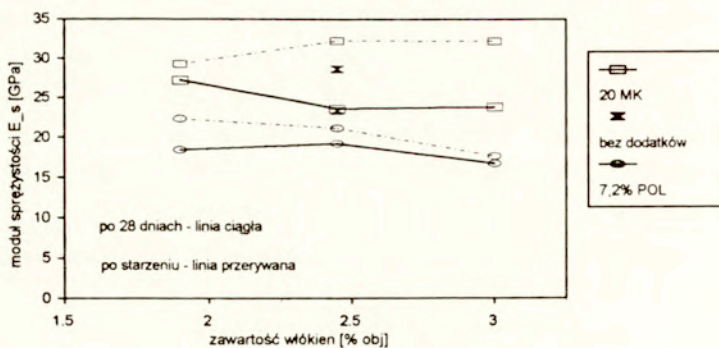
Analogiczne wyniki uzyskane w odniesieniu do kompozytów z cementu Wejherowo zostały zilustrowane przykładowo na rys. 5.51. O ile dodatek metakaolinu nieznacznie wpływał na moduł sprężystości kompozytu, o tyle dodatek diatomitu wywoływał znaczne obniżenie modułu sprężystości, w skrajnym przypadku aż o 8 GPa. Zaobserwowany wzrost modułu sprężystości wskutek przyspieszonego starzenia wynosił średnio od 3 GPa do 8 GPa, przy czym zmniejszał się ze wzrostem zawartości dodatków pucolanowych.



Rys. 5.51 Wpływ zawartości metakaolinu i diatomitu na moduł sprężystości kompozytów w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu w wodzie przez 84 dni (włókna CemFIL)

W przypadku łącznego stosowania dodatków pucolanowych i emulsji akrylowej stwierdzono natomiast pewne istotne różnice. Dodatek polimeru akrylu w ilości 5,4% do składu kompozytów z cementu Chełm wywołał wyraźne obniżenie modułu sprężystości E_s , zarówno w wieku 28 dni, jak też po przyspieszonym starzeniu. Innym efektem obecności dodatku żywicznego było zmniejszenie różnicy między wartościami modułów uzyskanych w wieku 28 dni i po przyspieszonym starzeniu: wzrost E_s wskutek starzenia był wyraźnie zahamowany przy obecności polimeru akrylu w ilości 5,4%.

Na rys. 5.52 pokazano wpływ zawartości włókien szklanych na moduł sprężystości kompozytów z cementu Wejherowo. W badanym zakresie zawartości włókien stwierdzono niejednoznaczny wpływ zawartości włókien na moduł sprężystości kompozytów. W przypadku kompozytów modyfikowanych dodatkiem polimeru akrylu w ilości 7,2% stwierdzono tendencję obniżania modułu sprężystości ze wzrostem V_f . Natomiast przy 20% zawartości metakaolinu podobna tendencja,



Rys. 5.52 Wpływ zawartości włókien szklanych na moduł sprężystości E_s kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkiem metakaolinu (MK) lub emulsji akrylowej (POL)

obserwowana w przypadku próbek badanych w wieku 28 dni, nie była już widoczna po przyspieszonym starzeniu. Niemniej jednak, wcześniejsze obserwacje dotyczące efektów dodatków pucolanowych i żywicznych, obejmujące kompozyty z cementu Chełm, znalazły potwierdzenie jakościowe w tym przypadku kompozytów z cementu białego.

Efekty rodzaju włókien, ograniczonego do liczby włókien elementarnych w pasmach oraz do zawartości ZrO_2 w szkło, nie okazały się istotne w odniesieniu do statycznego modułu sprężystości przy zginaniu. Zasadniczym czynnikiem pozostała zawartość i rodzaj dodatków pucolanowych. Jak podano w Załączniku 2, zwiększanie zawartości dodatków mineralnych wymagało pewnej korekty zawartości wody, co powinno było znaleźć odzwierciedlenie w zmienionej gęstości tworzywa.

Zestawienie wyników badań dynamicznego modułu sprężystości metodą rezonansową [5.58], opisaną w Rozdziale 3.4, podano w Tablicy 5.2 w postaci wartości średnich i współczynnika zmienności w seriach liczących po 5 próbek. Oprócz dynamicznego modułu sprężystości E_d (przy zginaniu) podano także współczynnik Poissona ν , wyznaczony na podstawie częstości drgań giętnych i skrętnych. Ponadto podane zostały wartości gęstości pozornej. Analizując wpływ rodzaju i zawartości dodatków diatomitu i metakaolinu na dynamiczny moduł sprężystości próbek w wieku 28 dni zauważono spadek dynamicznego modułu sprężystości ze wzrostem zawartości dodatków odpowiadający jakościowo opisanemu wcześniej wpływowi na moduł E_s . Obserwowane różnice między modułem dynamicznym i statycznym mieszczą się w zakresie obserwowanym w betonach i fibrobetonach [5.59]. Ponadto

Tablica 5.2 Wyniki badań modułu sprężystości E_{fl} i współczynnika Poissona metodą rezonansową (wartości średnie z 5 próbek i współczynniki zmienności w %, oznaczenia: p s. - przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50 °C przez 84 dni, MK - metakaolin, DIA - diatomit)

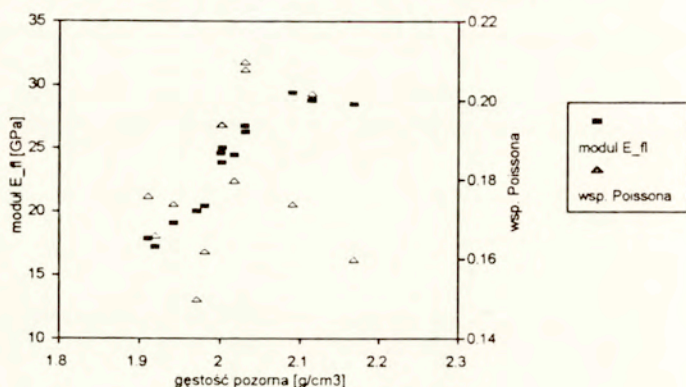
Wiek [dni]	Rodzaj i zaw. dodatków	Liczba N_{fl}	E_{fl} [GPa]	Współcz. Poissona	Gęstość poz. [g/cm ³]
28	bez dodatków	50	28.5 3.1%	0.16 15.3%	2.17 1.0%
	bez dodatków	200	28.8 8.8%	0.20 7.9%	2.11 3.1%
	MK 20%	50	29.4 3.6%	0.17 2.8%	2.09 1.6%
	DIA 30%	100	20.5 1.7%	0.16 2.5%	1.98 0.6%
	MK 20% + DIA 30%	50	17.9 2.6%	0.18 5.8%	1.91 1.3%
	MK 20% + DIA 30%	200	17.2 1.0%	0.17 3.0%	1.92 0.6%
	MK 40%	100 cf*)	24.5 1.8%	0.18 6.1%	2.02 0.6%
	MK 20% + DIA 30%	100 cf*)	19.1 2.2%	0.17 7.8%	1.94 1.1%
28	MK 40%	50	20.1 2.4%	0.15 4.2%	1.97 0.8%
28		100	24.6 2.5%	0.19 7.0%	2.00 1.1%
28		200	25.1 2.3%	0.19 6.2%	2.00 1.1%
28+84 p s.	MK 40%	50	23.9 2.9%	0.19 4.1%	2.00 0.8%
28+84 p s.		100	26.3 2.6%	0.21 3.6%	2.03 0.8%
28+84 p s.		200	26.8 3.2%	0.21 0.0%	2.03 0.9%

*) ozn. włókna CemFIL, w pozostałych przypadkach włókna NEG

zmniejszającej się liczbie włókien elementarnych w pasmach towarzyszył systematyczny spadek modułu dynamicznego, prawdopodobnie związany ze zmniejszoną gęstością uwarunkowaną nieco gorszym zagęszczeniem mieszanki podczas wykonania próbek.

Na podstawie danych w Tablicy 5.2 można analizować względne efekty przyspieszonego starzenia w wodzie o temperaturze 50 °C przez 84 dni w zakresie kompozytów z dodatkiem 40% metakaolinu. Wskutek starzenia stwierdzono wzrost modułu dynamicznego średnio o ok. 1,7-3,8 GPa.

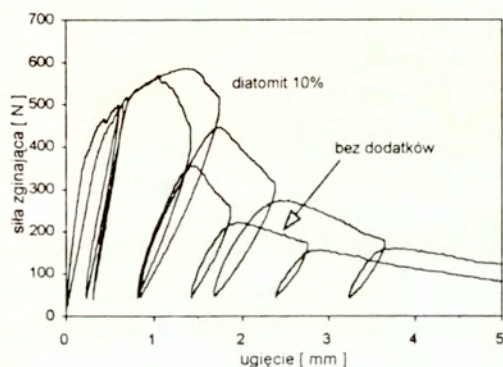
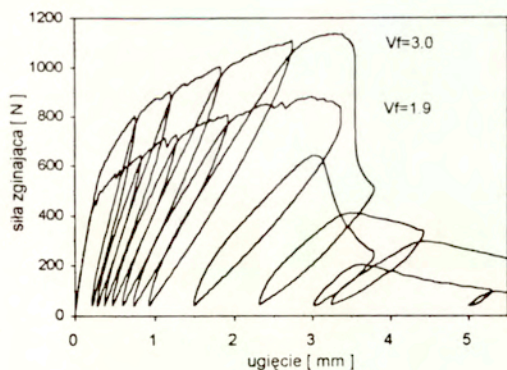
Zaobserwowano wzrost modułu dynamicznego ze wzrostem liczby włókien w pasmach N_{fib} , zarówno w wieku 28 dni, jak też po przyspieszonym starzeniu. W wyniku analizy regresji przeprowadzonej w celu sprawdzenia możliwej korelacji modułu E_{fl} i gęstości pozornej próbek (Rys. 5.53) uzyskano współczynnik korelacji $r^2 = 0.84$, co pozwala potwierdzić wcześniejsze spostrzeżenia.



Rys. 5.53 Zależność średnich wartości modułu dynamicznego E_{fl} i współczynnika Poissona ν od gęstości pozornej próbek kompozytów GRC

Uzyskane z badań rezonansowych wartości współczynnika Poissona mieściły się w granicach 0,15-0,21, przy czym współczynnik zmienności, z wyjątkiem jednej grupy próbek, nie przekraczał 8%. Zaobserwowana tendencja wzrostu współczynnika Poissona o około 0,01-0,02 wskutek przyspieszonego starzenia nie jest poparta dostateczną liczbą wyników doświadczeń, ażeby uznać ją za istotną.

Przedstawione na rys. 5.54 wykresy zginania z cyklicznym odciążaniem-obciążaniem pozwoliły na określenie zmienności współczynnika odkształcalności poza obszarem odkształceń sprężystych. Przedstawione przykłady ilustrują wpływ zawartości objętościowej włókien szklanych oraz wpływ zawartości diatomitu na degradację tego współczynnika określonego na próbkach GRC w wieku 28 dni. Ze wzrostem ugięcia poza zakresem sprężystym obserwuje się stopniowy spadek współczynnika odkształcalności, jak też wzrost wartości trwałego ugięcia. Wyznaczając stosunek wartości współczynnika odkształcalności E^* dla danego ugięcia próbki do modułu sprężystości E_s , uzyskano wartości, które mieściły się w granicach od 1 do 0,15. Na rys. 5.55 zilustrowano zależność stosunku E^*/E_s od stosunku ugięcia d do ugięcia rysującego d_{cr} , odpowiadającego granicy proporcjonalności. Uzyskano dobrą aproksymację zależności stosunku E^*/E_s od ugięcia d następującym wzorem.

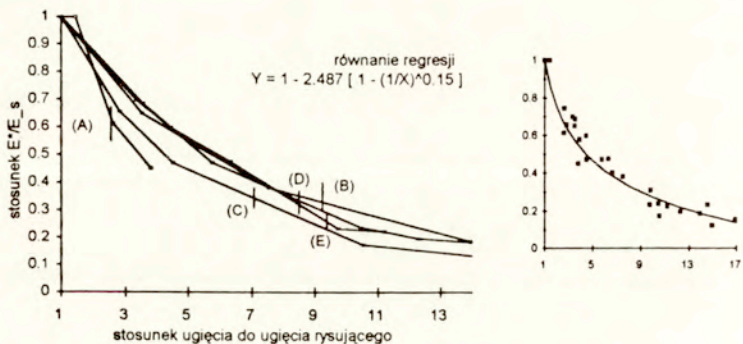


Rys.5.54 Wykresy zginania z cyklicznym odciążaniem-obciążaniem próbki o różnej zawartości włókien (powyżej) oraz próbki o różnej zawartości diatomitu (obok)

$$\frac{E'(d)}{E_s} = 1 - 2,287 \left[1 - \left(\frac{d_{cr}}{d} \right)^{0,15} \right]$$

Współczynnik odkształcalności odpowiadający wytrzymałości na zginanie nie jest stałym ułamkiem modułu sprężystości, jak postulowano np. w [560]. Powyższa funkcja będzie wykorzystana do ilościowej analizy odkształcalności granicznej kompozytów przy użyciu modeli wykorzystujących teorię ACK (por. Rozdział 8).

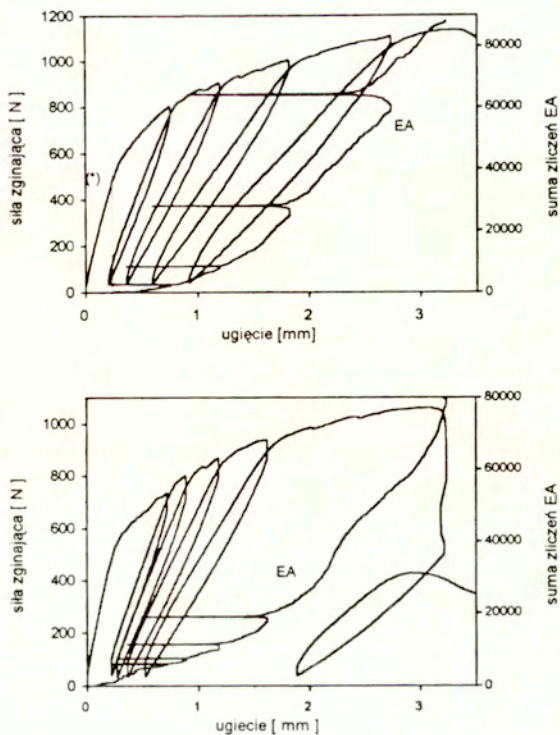
Ze wzrostem odkształcenia powyżej odkształcenia rysującego powierzchnia pętli histerezy wzrasta proporcjonalnie do liczby powstających rys. Taką interpretację energii rozproszonej, określonej powierzchnią pętli histerezy, zaproponowano w [561], wykazując jednocześnie, że energia rozproszona w cyklu odciążenie-obciążenie maleje ze wzrostem rozstawu rys. Na podstawie rys. 5.54



Rys 5.55 Zależność współczynnika odkształcalności GRC od stosunku ugięcia do ugięcia rysującego w przypadku próbek o jednakowej zawartości włókien szklanych 2,5%

można zauważyć analogię między efektem wzrostu zawartości włókien i efektem dodatku diatomitu, ujawniającym się wzrostem powierzchni ograniczonej pętlą histerezy. Podobny efekt wywoływał dodatek metakaolinu. Ponieważ tylko nieliczne próbki poddane były cyklicznemu odciążeniu-obciążeniu, nie można wyciągnąć dalszych wniosków ilościowych.

Na rys. 5.56 pokazano przykładowe wykresy siły zginającej i sumarycznej emisji akustycznej (EA) w funkcji ugięcia próbek badanych z cyklicznym odciążeniem-obciążeniem. Obszar odkształceń niesprężystych, rozpoczynający się po przekroczeniu obszaru liniowo-sprężystego, charakteryzował się pojawieniem się wyraźnej emisji akustycznej, którą można powiązać z rozwojem mikropęknięć w wytężonym obszarze próbki. Jak pokazano bowiem w [5.55], sumaryczna emisja akustyczna jest prawie liniowo zależna od gęstości mikrorys określonej na podstawie mikroskopowych obserwacji powierzchni rozciąganych próbek fibrobetonowych. Intensywność emisji akustycznej zwiększała się ze wzrostem ugięcia belki. Przy ugięciu odpowiadającym w przybliżeniu maksimum obciążenia następował gwałtowny wzrost EA, niemierzalny w stosowanej konfiguracji pomiarowej. Na obu przedstawionych wykresach EA w funkcji ugięcia można wyróżnić zmianę nachylenia w miejscu odpowiadającym w przybliżeniu $d=1,5\text{mm}$. Poziomą dyskryminację sygnału EA został tak dobrany, aby usunąć szumy (np. pracę maszyny wytrzymałościowej, por. [5.62]), toteż w zakresie liniowo-sprężystych ugięć emisja jest zerowa. Przy takim poziomie dyskryminacji sygnału w procesie odciążania emisja akustyczna zniknęła, aby znów pojawić się przy obciążeniu do poziomu wyjściowego na początku cyklu.



Rys 5.56 Przykładowe wykresy siły zginającej i sumarycznej emisji akustycznej (EA) w funkcji ugięcia w badaniach z cyklicznym odciążaniem-obciążaniem; (*) ozn. granicę proporcjonalności

Chociaż w zakresie stabilnego mikropęknięcia kompozyt charakteryzuje się zmniejszającym się współczynnikiem odkształcalności, system mikropęknięć o rozwarciu poniżej $5\mu\text{m}$ może podlegać samo-regeneracji (*ang. self-healing*) w wyniku kontynuacji procesu hydratacji cementu. Zatem stabilny układ rozproszonych mikropęknięć nie jest tak szkodliwy dla GRC w takim stopniu, jak powstanie rys o rozwarciu powyżej $5\mu\text{m}$. Odwołując się do elementarnych procesów zniszczenia autorzy [5.60] przyjęli, że proces wielokrotnego zarysowania ma miejsce wówczas, gdy energia niezbędna do propagacji mikrorysy jest większa niż energia potrzebna do powstania nowej mikrorysy. Według [5.56] dominującymi parametrami materiałowymi, które decydują o sposobie pęknięcia kompozytów cemento-

wych są: rozstaw włókien, powierzchnia właściwa włókien, dystrybucja włókien oraz przyczepność włókien do matrycy. Niska przyczepność zawsze daje w rezultacie zniszczenie w formie dyskretnego układu rys, jak w przypadku betonu zwykłego. Powyższe stwierdzenie nie odnosi się w pełni do omawianych kompozytów GRC, w których zwiększenie przyczepności włókien wskutek starzenia (por. Rozdział 7) nie zwiększa gęstości mikrorys. Specyfika tych materiałów jest bowiem związana z występowaniem zjawisk zrywania włókien, które omówione są w Rozdziale 6. Niemniej jednak zarejestrowana emisja akustyczna jednoznacznie wskazuje rozproszone mikropęknięcie, którego stabilny wzrost jest wynikiem hamowania rozwoju mikrorys w kruchym zaczynie cementowym.

5.4.3 Wnioski

Niezależnie od wieku kompozytów zaobserwowano spadek modułu sprężystości ze wzrostem zawartości dodatków pucolanowych, który sięgał do 5 GPa w wieku 28 dni. Dodatek metakaolinu nieznacznie wpływał na moduł sprężystości, natomiast dodatek diatomitu, a także dodatek emulsji akrylowej, wywoływał jego obniżenie.

Wskutek starzenia zanotowano podwyższenie modułu sprężystości kompozytów GRC sięgające do 8 GPa. Wzrost modułu sprężystości wskutek starzenia zmniejszał się ze wzrostem zawartości dodatków pucolanowych oraz wskutek dodatku emulsji akrylowej.

W badanym zakresie zmienności parametrów zbrojenia włóknistego, takich jak zawartość włókien, liczba włókien elementarnych w pasmach oraz zawartość ZrO_2 w szkle, nie stwierdzono ich istotnego wpływu na wartości statycznego modułu sprężystości GRC przy zginaniu. Na podstawie wyników badań metodą rezonansową stwierdzono, że zmniejszającej się liczbie włókien elementarnych w pasmach towarzyszył systematyczny spadek modułu dynamicznego, związany ze zmniejszoną gęstością uwarunkowaną nieco gorszym zagęszczeniem mieszanki podczas wykonania próbek. Uzyskane z badań rezonansowych wartości współczynnika Poissona mieściły się w granicach 0,15-0,21.

W zakresie pozasprężystym uzyskano aproksymację współczynnika odkształcalności od ugięcia próbek w formie zależności potęgowej.

Na podstawie analizy emisji akustycznej przy zginaniu z cyklicznym odciążaniem-obciążaniem stwierdzono, że energia rozproszona w cyklu odciążenie-obciążenie wzrastała ze wzrostem zawartości włókien, zawartości metakaolinu i diatomitu. Na wykresach emisji akustycznej w funkcji ugięcia stwierdzono charakterystyczne miejsce, w którym następowało znaczna intensyfikacja emisji związanej z rozwojem mikropęknięć.

5.5 Wytrzymałość na uderzenie

5.5.1 Stan wiedzy

Pomimo uproszczeń w metodyce badań udarowych powszechne jest mniemanie, że badanie wytrzymałości na uderzenie w funkcji wieku materiału jest najbardziej surowym testem stabilności właściwości mechanicznych kompozytów GRC. Wytrzymałość na uderzenie kompozytów GRC badano prawie wyłącznie przy użyciu młotów wahadłowych Charpy lub Izod. Według [5.63] uzyskane wartości wytrzymałości na uderzenie mieszczą się w szerokim przedziale zmienności, od około 2 kJ/m^2 , co w przybliżeniu odpowiada matrycy bez włókien, do ponad 30 kJ/m^2 . Znane są także wyniki badań wytrzymałości na uderzenie próbek poddanych 10-cio letniemu starzeniu w klimacie angielskim, a także przechowywanych w wodzie i w warunkach suchych [5.34]. Stwierdzony spadek wytrzymałości na uderzenie z upływem czasu był największy w przypadku próbek przechowywanych w wodzie, nawet do 85%, natomiast nieznaczny tylko przy przechowywaniu próbek w warunkach suchych (ok. 10-20%). Pośrednie wartości spadków wytrzymałości na uderzenie zanotowano w warunkach starzenia naturalnego w klimacie angielskim. Podobne ilościowo efekty starzenia w odniesieniu do wytrzymałości na uderzenie określonej w młocie Charpy lub Izod podano w [5.64], [5.65]. W przypadku stosowania włókien ze szkła E już po 6 miesiącach naturalnego starzenia zaobserwowano spadek wytrzymałości na uderzenie do poziomu $1,5\text{-}2 \text{ kJ/m}^2$, pomimo stosowania dodatku polimeru akrylu. Modyfikacja matrycy dodatkami popiołów lotnych miała dodatni wpływ na zmniejszenie spadku wytrzymałości na uderzenie kompozytów z włóknami ze szkła cyrkonowego: po 10 latach przechowywania próbek w wodzie uzyskano wytrzymałość na uderzenie około 5 kJ/m^2 przy zastosowaniu 40% popiołu zastępującego cement. Chociaż uzyskano w ten sposób dwukrotny wzrost w porównaniu z próbkami bez dodatku popiołu, względny spadek wytrzymałości na uderzenie wskutek starzenia sięgał 75%.

Jak pokazano w pracy [5.66] zaobserwowane zmiany sposobu zniszczenia przy zginaniu, tj. zniszczenie zlokalizowane zamiast rozproszonego mikropeknięcia, nie były skorelowane z gwałtownym spadkiem wytrzymałości na uderzenie. Metodyka badań w młotach wahadłowych jest bardziej adekwatna do bieżącej kontroli jakości wyrobów, niż do charakteryzowania procesów pęknięcia. W badaniach [5.67] wytrzymałość na uderzenie rozumiana jako iloraz energii uderzenia na jednostkę przekroju próbki przekraczała prawie trzykrotnie energię pęknięcia określoną przy zginaniu statycznym. Z uwagi na występowanie zjawisk rozpraszania energii na procesy uboczne (np. drgania ramienia młota) precyzyjne określenie wytrzymałości na uderzenie wymaga dodatkowego wyposażenia pomiarowego młotów wahadłowych (por. [5.68]). Wyniki takich badań w odniesieniu do GRC są

nieznane lub fragmentaryczne.

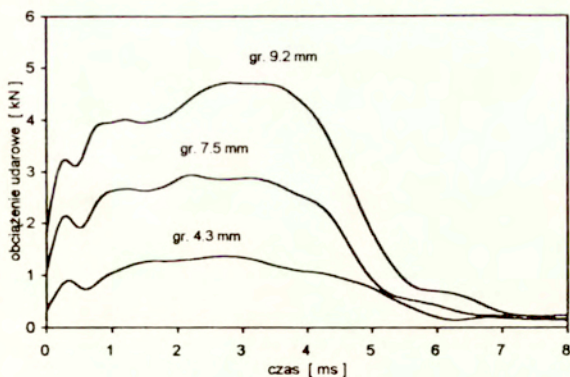
Wpływ modyfikacji matrycy poprzez dodatki metakaolinu i dyspersji polimeru akrylu, stosowanych osobno lub łącznie, nie był przedmiotem badań udarowych przed publikacją prac autora [5.8]-[5.11] oraz [5.69]-[5.71]. A zatem nieznaną jest trwałość nowej generacji kompozytów GRC w aspekcie wytrzymałości na uderzenie.

5.5.2 Wpływ modyfikacji matrycy oraz przyspieszonego starzenia

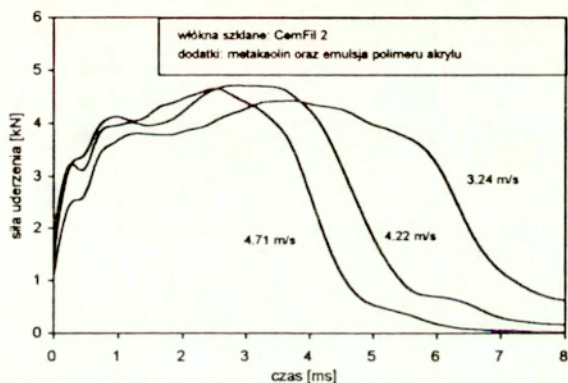
Badania doświadczalne przeprowadzone przez autora objęły kompozyty wykonane techniką natryskiwania przy jednakowej zawartości włókien szklanych (ok. 4% objętościowo) i długości 38 mm. Przedmiotem badań były kompozyty modyfikowane dodatkami metakaolinu i polimeru akrylu w formie 51%-owej dyspersji wodnej. Stosowana zawartość suchej masy polimeru akrylu wynosiła 5% w stosunku do masy spoiwa, odpowiadającej zawartości objętościowej w kompozycie 4,2%. Zawartość metakaolinu wynosiła 18% (lub 20%) w masie spoiwa, co odpowiadało zawartości wagowej około 8,7% w masie kompozytu. Wskaźnik w/c zawierał się w granicach 0,33-0,36 przy stałym stosunku masy piasku do cementu równym 0,7 bądź 1,0. W Załączniku 2 podano składy badanych kompozytów. Badania wytrzymałości na uderzenie przeprowadzono stosując metodę badań opisaną w Rozdziale 3, zarówno w wieku 28 dni od wykonania, jak też po dodatkowym okresie przyspieszonego starzenia w wodzie w temperaturze 50°C, tj. po upływie 28, 56 i 84 dni.

Na rys. 5.57 pokazano przykładowy przebieg siły uderzenia w czasie po przeprowadzeniu procesu filtracji zaburzeń wywołanych drganiem bijaka według opisu w Rozdziale 3. Przedstawione wykresy, uzyskane przy prędkości uderzenia 4,2m/s, dotyczą próbek o różnej grubości poddanych badaniom w wieku 28 dni. Stwierdzono istotny wpływ grubości próbek na siłę uderzenia, natomiast brak istotnego wpływu na długotrwałość uderzenia. Zmiany prędkości uderzenia w zakresie 3,2-4,7m/s nieznacznie tylko wpływały na kształt wykresów siły uderzenia w czasie, pokazanych na Rys 5.58.

Istotnym czynnikiem wpływającym na kształt wykresów siły uderzenia był skład oraz długotrwałość starzenia próbek. Na rys. 5.59 zilustrowano wpływ czasu przyspieszonego starzenia na kształt zależności siły uderzenia od czasu w przypadku próbek kompozytów z włóknami CemFil 2. W przypadku próbek bez metakaolinu zaobserwowano skrócenie czasu narastania siły uderzenia do wartości maksymalnej ze wzrostem długotrwałości starzenia. Kształt wykresów siły uderzenia był nieznacznie tylko zmieniony wskutek starzenia kompozytów modyfikowanych jednocześnie metakaolinem i emulsją polimeru akrylu. Ilościowe efekty składu i starzenia kompozytów analizowano



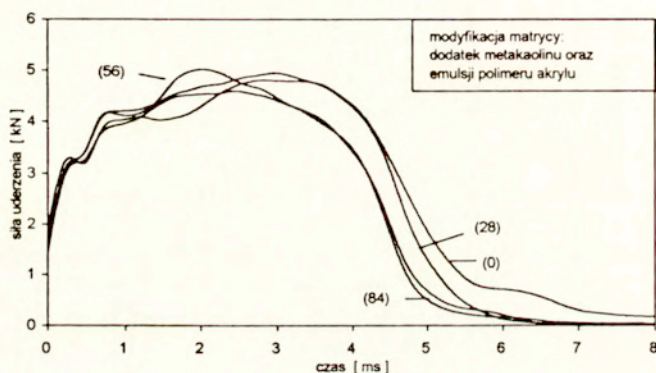
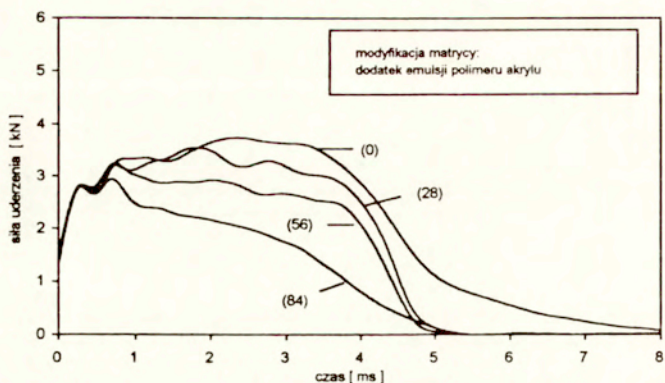
Rys. 5.57 Przebieg siły uderzenia w czasie w przypadku próbek GRC o różnej grubości (kompozyty z włóknami CemFil 2, badanie w wieku 28 dni)



Rys. 5.58 Przebieg siły uderzenia w czasie przy różnych prędkościach uderzenia (kompozyty z włóknami CemFil 2, badanie w wieku 28 dni)

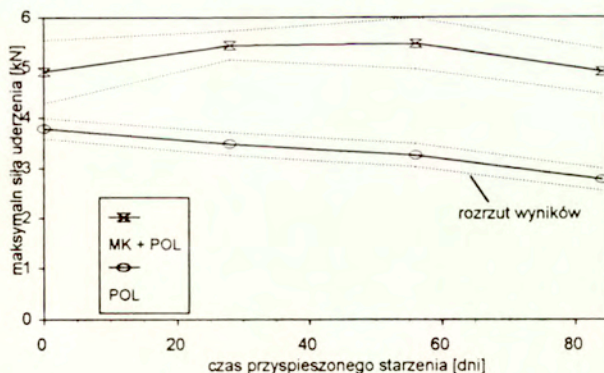
na podstawie maksymalnej siły uderzenia oraz energii absorbowanej przy uderzeniu W_i . Na rys. 5.60 pokazano wpływ długotrwałości przyspieszonego starzenia na maksymalną siłę uderzenia przy średniej grubości próbek w zakresie $9,4 \pm 0,5$ mm. W przypadku kompozytów bez metakaolinu (4,2%POL) stwierdzono monotoniczny spadek maksymalnej siły uderzenia z poziomu $3,8 \pm 0,2$ kN do poziomu $2,8 \pm 0,2$ kN wskutek starzenia. W przypadku łącznego stosowania dodatków (18%MK+4,2%POL) stwierdzono, że niezależnie od starzenia maksymalna siła uderzenia pozostawała niezmienna, wartości

średnie mieściły się w zakresie $5,2 \pm 0,3$ kN. Zatem parametr maksymalnej siły uderzenia okazał się mało wrażliwy na zmiany składu i długotrwałości przyspieszonego starzenia.



Rys. 5.59 Wpływ czasu przyspieszonego starzenia na kształt zależności siły uderzenia od czasu w przypadku próbek kompozytowych modyfikowanych dodatkami metakaolinu i emulsji polimeru akrylu (liczby w nawiasach oznaczają czas przyspieszonego starzenia)

Porównanie wpływu przyspieszonego starzenia na energię absorbowaną przy uderzeniu W_u , określoną według Rozdziału 3, przeprowadzono na podstawie danych w Tablicy 5.3. Podane zostały wartości średnie i odchylenie standardowe z serii liczących po 5 próbek. Z wyjątkiem serii zaznaczonych (**) stosowano swobodne podparcie badanych płytek. Na każdym etapie starzenia stwierdzono



Rys. 5.60 Wpływ czasu przyspieszonego starzenia na maksymalną siłę uderzenia próbek z kompozytów modyfikowanych dodatkami metakaolinu (18% MK) i emulsji polimeru akrylu (4,2% POL)

większą wytrzymałość na uderzenie, mierzoną energią W_p próbek z kompozytów z dodatkiem metakaolinu. Nie stwierdzono istotnych różnic wielkości absorbowanej energii porównując różne sposoby podparcia: swobodne podparcie lub zamocowanie na obwodzie. Aby zniwelować wpływ różnic grubości próbek (h) na wielkość energii absorbowanej zastosowano normalizację W_i względem grubości, tj. obliczono $W_{iN} = W_i (h_{ref} / h)$. Symbol h_{ref} oznacza podstawową grubość próbki, przyjętą jako 9.4 mm. Takie postępowanie było uzasadnione zaobserwowaną zależnością energii absorbowanej od grubości próbki, pokazaną na rys.5.61. Powyższa zależność była zbliżona do liniowej w zakresie grubości 8-11mm. Dzięki takiej normalizacji wartości energii w grupach próbek charakteryzowały się na ogół zmniejszonymi rozrzutami: współczynniki zmienności mieściły się w przedziale 4-13%, w większości poniżej 10%.

Na podstawie znormalizowanych wartości energii absorbowanej przy uderzeniu można dostrzec wyraźną tendencję spadku W_{iN} z wydłużaniem okresu przyspieszonego starzenia (Rys.5.62). Stwierdzono istotny wpływ dodatku metakaolinu na wartości energii absorbowanej przy uderzeniu. Względny przyrost wartości W_{iN} uwarunkowany dodatkiem metakaolinu wzrastał z czasem przyspieszonego starzenia od 26% do 97% w badanym okresie w odniesieniu do próbek bez dodatku metakaolinu.

Tablica 5.3 Zestawienie wyników badań wytrzymałości na uderzenie kompozytów GRC zbrojonych włóknami CemFil 2 (wartości średnie i odchylenie standardowe z serii 5 próbek, wymiary poprzeczne próbek 170x170mm, prędkość uderzenia ok. 4,2m/s)

Rodzaj dodatku	Czas przysp. starzenia [dni]	Grubość próbek [mm]	Energia absorbowana W_i [J]		Energia absorbowana znorm W_{iN} [J]	
			wart. śred.	od. std.	wart. śred.	od. std.
metakaolin 18%, emulsja akrylowa 4.2%	0 (*)	9.2	77.8	7.3	79.4	7.8
	28	10.0	81.8	5.5	76.5	3.4
	56	10.1	76.5	6.9	71.2	5.0
	84	9.7	71.2	8.8	68.6	7.5
emulsja akrylowa 4.2%	0 (*)	9.2	61.6	2.1	63.2	2.8
	28	8.7	49.2	3.3	53.0	2.7
	56	9.2	45.4	3.0	46.3	2.0
	84	8.7	32.3	3.2	34.9	3.8
metakaolin 18%, emulsja akrylowa 4.2%	0 (*)	7.5	52.1	3.0	-	-
	0 (*)	4.3	25.8	1.2	-	-
metakaolin 18%, emulsja akrylowa 4.2%	0 (*)	9.2 (**)	74.3	10.8	76.1	9.6
emulsja akrylowa 4.2%	0 (*)	8.8 (**)	61.8	6.5	65.6	6.1

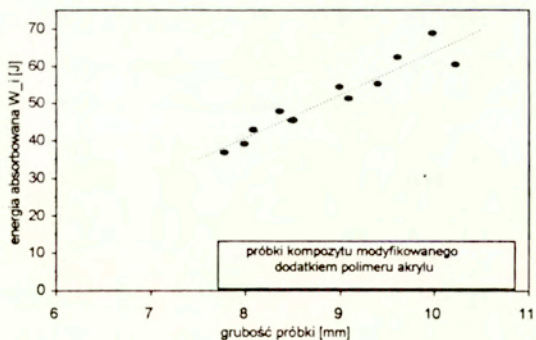
(*) oznacza próbki przed starzeniem tj. w wieku 28 dni

(**) oznacza próbki zamocowane na obwodzie

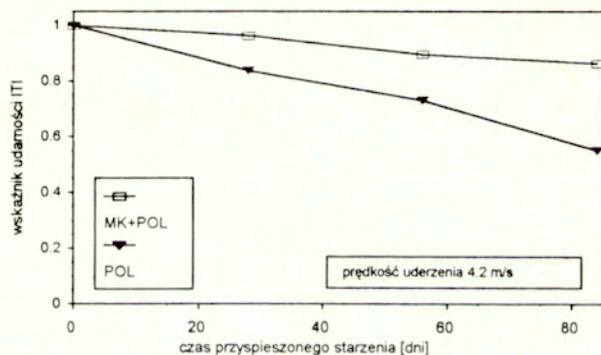
Aby relatywnie ocenić trwałość badanych materiałów w aspekcie wytrzymałości na uderzenie zastosowano następującą definicję wskaźnika odporności na uderzenie ITI, sformułowaną przez analogię do wskaźników trwałości zaproponowanych w [5.72]:

$$ITI(wiek) = \frac{W_{iN}(wiek)}{W_{iN}(wiek=0)}$$

gdzie wiek oznacza długotrwałość przyspieszonego starzenia. Tak zdefiniowany wskaźnik odporności na uderzenie określa względną zmianę całkowitej energii pochłoniętej podczas uderzenia w odniesieniu do próbek "młodych". Ilustrację zależności ITI od długotrwałości przyspieszonego starzenia pokazano na rys 5.62. Jak można zauważyć, wpływ modyfikacji metakaolinem ujawnia się istotnym zwiększeniem



Rys. 5.61 Zależność energii absorbowanej przy uderzeniu od grubości próbek z kompozytów o jednakowym składzie (włókna CemFil 1, wiek 28 dni)



Rys. 5.62 Wpływ czasu przyspieszonego starzenia na wskaźnik udarności próbek z kompozytów modyfikowanych dodatkami metakaolinu (18% MK) i emulsji polimeru akrylu (4,2% POL)

trwałości materiału. Najdłuższy stosowany okres przyspieszonego starzenia, 84-dniowy, może odpowiadać w przybliżeniu 30 letniej eksploatacji w warunkach naturalnych w klimacie środkowo-europejskim. Zatem w takim okresie można oczekiwać nie większego spadku zdolności absorbowania energii przy uderzeniu niż 14% w przypadku kompozytu modyfikowanego metakaolinem i polimerem akrylu lub 45% w przypadku kompozytu z dodatkiem tylko polimeru akrylu.

Warto zwrócić uwagę na korelację spadku energii absorbowanej przy uderzeniu i postaci zniszczenia próbek wskutek uderzenia [5.8], [5.11]. Zniszczenie próbek płytkowych zaobserwowano w postaci przebiccia bijakiem i oddzielenia stożkowego klina materiału. Uszkodzenia koncentrowały się w otoczeniu miejsca uderzenia, nie stwierdzono widocznych uszkodzeń pozostałych części płytek. Powyższe spostrzeżenia dotyczyły próbek kompozytów modyfikowanych jednocześnie dodatkiem metakaolinu i emulsji polimeru akrylu, niezależnie od długości starzenia. Natomiast w przypadku próbek bez dodatku metakaolinu zaobserwowano, że próbki po długotrwałym starzeniu ulegały zniszczeniu w postaci przebiccia wraz z pęknięciami przez całą grubość, rozciągającymi się ku krawędziom.

Należy zauważyć, że w statycznych badaniach próbek o identycznych rozmiarach i sposobie podparcia uzyskano określenie energii potrzebnej do zniszczenia quasistatycznego [5.43], [5.44]. Iloraz energii zniszczenia przy uderzeniu oraz energii zniszczenia w badaniach statycznych, wynoszący 1,7-1,8, jest miarą wrażliwości rozpatrywanych kompozytów na prędkość odkształcenia, por. [5.73]. Podane spostrzeżenia odpowiadają ([5.74]) wrażliwości na prędkość odkształcenia charakterystycznej dla innych kompozytów włóknistych o matrycy cementowej.

Wpływ dodatków metakaolinu i emulsji polimeru akrylu na wytrzymałość na uderzenie analizowano również w odniesieniu do kompozytów zbrojonych włóknami CemFil 1, ale jedynie w wieku 28 dni. Wyniki badań przedstawiono w Tablicy 5.4 na podstawie pracy studenckiej [5.75] wykonanej na podstawie [5.8]. Stwierdzono istotny wpływ stosowanych modyfikacji matrycy na energię absorbowaną przy uderzeniu, przy czym wartość znormalizowaną energii wyznaczono jak poprzednio. Dodatek 20% metakaolinu zaowocował wzrostem energii absorbowanej przy uderzeniu W_N o około 30% w stosunku do próbek bez metakaolinu. Efekt dodatku emulsji akrylowej w ilości ok. 4% ujawnił się wględnym przyrostem energii absorbowanej o 2-12%. Porównując 28-dniowe wyniki badań udarowych próbek GRC z dwoma typami włókien stwierdzono różnice W_N o około 10 J. Oznaczało to spadek energii absorbowanej przy uderzeniu o 13-16% przy zmianie włókien CemFil 2 na włókna CemFil 1. Omawiane włókna różniły się nie tylko składem szkła (por. Tablica 2.2), ale też rodzajem preparacji powierzchniowej włókien. Ponieważ badania wykonywano w ramach pracy studenckiej i nie były one kontynuowane, brak danych o długotrwałych wartościach energii absorbowanej przy uderzeniu próbek z włóknami CemFil 1 i stąd brak możliwości porównania trwałości kompozytów z różnymi włóknami.

Podsumowując wyniki badań udarowych, uważanych za najbardziej surowe testy trwałości GRC, można stwierdzić że w okresie starzenia odpowiadającym w przybliżeniu 30-letniej naturalnej ekspozycji elementów budowlanych badane kompozyty utraciły jedynie ok. 16% (18%MK+4,2%POL) i ok. 45% (4,2%POL)) wyjąściowej wytrzymałości na uderzenie.

Tablica 5.4 Zestawienie wyników badań wytrzymałości na uderzenie kompozytów GRC zbrojonych włóknami CemFil 1 (wartości średnie i odchylenie standardowe z serii 5 próbek, wymiary poprzeczne próbek 170x170mm, wiek próbek 28 dni)

Ozn. serii prędkość uderzenia	Rodzaj dodatku	Grubość próbek [mm]	Energia absorbowana W_i [J]		Energia absorbowana znorm. W_{IN} [J]	
			wart. śr.	od std.	wart. śr.	od std.
I 4.2 m/s	emulsja akrylowa 4%	8.6	47.9	9.3	51.8	5.8
	metakaolin 20%	10.4	72.0	5.2	65.2	4.2
	metakaolin 20% + emulsja akrylowa 4%	10.3	73.1	6.1	66.6	4.2
II 4.1 m/s	emulsja akrylowa 4%	9.2	54.9	9.7	55.6	5.5
	metakaolin 20%	10.2	70.4	4.7	64.8	3.8
	metakaolin 20% + emulsja akrylowa 4%	10.6	81.9	5.0	72.4	2.7

5.5.3. Wnioski

Zaproponowana metoda badań udarowych i analizy ich wyników pozwala na określenie wytrzymałości na uderzenie próbek płytowych. Analiza Fouriera wraz z techniką filtracji numerycznej umożliwiającą uzyskanie wolnej od zaburzeń charakterystyki siły kontaktowej w czasie trwania uderzenia. Stwierdzono wpływ grubości próbek na wytrzymałość na uderzenie badanych kompozytów, natomiast nie stwierdzono istotnych efektów zmiany warunków podparcia próbek.

Modyfikacje składu kompozytów GRC oraz długotrwałość starzenia próbek były istotnymi czynnikami wpływającymi na kształt wykresów siły uderzenia. W przypadku próbek bez dodatku metakaolinu zaobserwowano skrócenie czasu narastania siły uderzenia oraz monotoniczny spadek maksymalnej siły uderzenia z upływem czasu starzenia. Pomimo starzenia kompozyty modyfikowane jednocześnie metakaolinem i emulsją polimeru akrylu charakteryzowały się nieznacznymi zmianami kształtu wykresów siły uderzenia.

Ze wzrostem długotrwałości przyspieszonego starzenia próbek GRC stwierdzono zbliżoną do liniowej tendencję spadku wytrzymałości na uderzenie, przy czym dodatek metakaolinu istotnie wpływał na zahamowanie tego spadku. Pomimo starzenia, odpowiadającego w przybliżeniu naturalnej eksploatacji przez ok. 30 lat, wytrzymałość na uderzenie kompozytu modyfikowanego jednocześnie emulsją akrylową i metakaolinem utrzymała się na poziomie zmniejszonym o ok. 16%.

Modyfikacja matrycy GRC w postaci dodatku metakaolinu stosowanego łącznie z dodatkiem emulsji akrylowej w istotny sposób przyczynia się do utrzymania wysokiego poziomu długotrwałej wytrzymałości na uderzenie. Zalety proponowanej kompozycji GRC otwierają drogę nowym zastosowaniom.

5.6 Podsumowanie

Stwierdzono, że różne miary kruchości GRC sformułowane na podstawie przeprowadzonych badań przy zginaniu, takie jak energia pęknięcia, wskaźniki odporności na pęknięcie i odkształcalność graniczna dały podobną jakościową charakterystykę materiałów. Stwierdzono jednoznaczne efekty wpływu stosowanych dodatków pucolanowych oraz starzenia próbek na powyższe miary. Również wytrzymałość na uderzenie, określona na podstawie badań udarowych płytek GRC, pozwoliła na zbliżoną kwalifikację kompozytów.

Jak wykazano, przy niezmiennej zawartości włókien szklanych można istotnie zwiększać energię pęknięcia i odkształcalność graniczną kompozytów GRC poprzez zastosowanie dodatków pucolanowych, takich jak metakaolin wysokoreaktywny i diatomit. O ile taki wpływ na właściwości doraźne GRC ma mniejsze znaczenie, to kapitalne znaczenie ma radykalne zmniejszenie kruchości w długim okresie czasu, określone na podstawie badań przyspieszonych. Równie ważne jest stwierdzenie możliwości uzyskania wysokiej długotrwałej wytrzymałości na uderzenie GRC, możliwej dzięki jednoczesnemu zastosowaniu dodatku metakaolinu i emulsji akrylowej.

Stwierdzona efektywność dodatków pucolanowych w zakresie podwyższania odporności na pęknięcie przy zginaniu i wzmocnienia kompozytów (określonego różnicą wytrzymałości na zginanie i granicy proporcjonalności przy zginaniu) była funkcją zarówno aktywności puculanowej dodatków, jak też ich uziarnienia. Chociaż aktywność puculanowa pyłu krzemionkowego była najwyższa spośród stosowanych dodatków, około dwukrotnie wyższa niż diatomitu, to efekty tego dodatku były mniejsze niż wynika z proporcji aktywności. Bardzo wysokie rozdrobnienie krzemionki, sprzyjające z jednej strony wysokiej aktywności puculanowej, wywołuje też uszczelnienie obszarów między włóknami elementarnymi, co w przypadku GRC jest efektem negatywnym obniżającym efektywność zbrojenia włóknistego.

Jak można było oczekiwać, stosowanie dodatków puculanowych w ilościach sięgających 50% masy zastąpionego cementu, wiązało się z efektami negatywnymi w postaci zmniejszenia modułu sprężystości lub granicy proporcjonalności oraz w niektórych przypadkach zmniejszenia wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu. Wiązało się to z nieco mniejszą gęstością objętościową uzyskanych

kompozytów, wynikającą z większej wodozadržności dodatków pucolanowych. Chociaż wymienione efekty negatywne były niewielkie, konieczność ich uwzględnienia jest oczywista. Zatem w procesie wielokryterialnej optymalizacji kompozytów GRC należy oczekiwać nietrywialnych rozwiązań.

Wpływ technologii wykonania kompozytów okazał się istotny w odniesieniu do efektów dodatku emulsji akrylowej. Addytywność efektów stosowania metakaolinu i emulsji akrylowej, stwierdzona na próbkach wykonanych w technologii natryskowej, nie została potwierdzona na próbkach wykonanych metodą wylewania. Względne rozluźnienie układu włókien elementarnych w pasmach można także skojarzyć z obserwowanymi efektami liczby włókien elementarnych w pasmach. Stwierdzono, że intensywność wpływu liczby włókien elementarnych na miary odporności na pękanie przy zginaniu idzie w parze ze wzrostem zawartości dodatków pucolanowych tylko do pewnej granicznej zawartości tych dodatków, powyżej której zmiana liczby włókien przestaje być zauważalna.

5.7 Publikacje cytowane

- 5.1 Leonard, S., Bentur, A., Improvement of the durability of glass fiber reinforced cement using blended cement matrix, *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, 1984, 717-728.
- 5.2 Bartos, P.J.M., Zhu, W., Effect of microsilica and acrylic polymer treatment on the ageing of GRC, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 18, No. 1, 1996, 31-39.
- 5.3 Bentur, A., Silica fume treatments as means for improving durability of glass fiber reinforced cements, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 1, No. 3, 1989, 167-183.
- 5.4 Bentur, A., Improvement of the durability of GFRC by silica fume treatments, *Thin Section Fiber-Reinforced Concrete and Ferrocement*, ed. J.I. Daniels and S.P. Shah, ACI SP-124, American Concrete Institute, Detroit, 1990, 215-231.
- 5.5 Soroushian, P., Tlili, A., Yohena, M., Tilsen, B.L., Durability characteristics of polymer-modified glass fiber reinforced concrete, *ACI Materials Journal*, Vol. 90, No. 1, 1993, 40-49.
- 5.6 Larsen, E.S., Development of fracture energy for FRC materials, *Fibre Reinforced Cement and Concrete*, ed. R.N. Swamy, RILEM, E&FN Spon, London 1992, 821-837.
- 5.7 Marikunte, S., Aldea, C.M., Shah, S.P., Matrix modification to improve durability of glass fiber reinforced cement composites, *Brittle Matrix Composites 5*, A.M. Brandt, V.C. Li and I.H. Marshall (editors), Woodhead Publishing Ltd / Bigraf, Cambridge and Warsaw, 1997, 90-102.
- 5.8 Glinicki, M.A., Impact tests on glass fibre reinforced cement plates Research Report, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne, France, 1992., p. 162.

- 5.9 Glinicki, M.A., Vautrin, A., Soukatchoff, P., Francois-Brazier, J., Impact performance of glass fibre reinforced cement plates subjected to accelerated ageing. Proc. 9th International Congress of GRCA, Copenhagen, June 13-17, 1993, 10p.
- 5.10 Glinicki, M.A., Vautrin, A., François-Brazier, J., Soukatchoff, P., Essais de choc instrumenté sur plaques en composites fragiles du type ciment renforcé par fibres longues. JST AMAC "Comportement au choc des matériaux et structures composites", Villeurbanne, juin 1993, Association pour les Matériaux Composites (streszczenie)
- 5.11 Glinicki, M.A., Vautrin, A., Soukatchoff, P., Wytrzymałość na uderzenie wysokowartościowych kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, XL Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1994, Tom VI, 43-50.
- 5.12 Igarashi, S., Kawamura, M., Durability and microstructure of glass fiber reinforced concretes produced by premixing, Concrete Library of JSCE, No 21, June 1993, 125-141.
- 5.13 Majumdar, A.J., Singh, B., Langley, A.A., Ali, M.A., The durability of glass fibre cement - the effect of fibre length and content, Journal of Materials Science, 15, 1980, 1085-1096.
- 5.14 Singh, B., Majumdar, A.J., The effect of fibre length and content on the durability of glass reinforced cement - ten-year results, Journal of Materials Science Letters, 4, 1985, 967-971.
- 5.15 Aveston, J., Cooper, G.A., Kelly, A., Single and multiple fracture, Conference Proceedings National Physical Laboratory, IPC Science and Technology Press, 1971, 15-26.
- 5.16 Kucharska, L., Brandt, A.M., Cracking of carbon fibre reinforced mortars, "Appropriate Concrete Technology", ed. R.K.Dhir and M.J.McCarthy, E&FN Spon, London, 1996, 421-429.
- 5.17 Chatterji, S., Collepardi, M., Moriconi, G., Pozzolanic property of natural and syntetic pozzolans: A comparative study, Proc. CANMET/ACI 1st Int. Conf. on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral By-Products in Concrete, ed. V.M.Malhotra, ACI SP-79, Vol. 1, 1983, 221-233.
- 5.18 Rajczyk, K., Giergiczny, E., Glinicki, M.A., The influence of pozzolanic materials on the durability of glass fibre reinforced cement composites, Brittle Matrix Composites 5, ed. by A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall, Woodhead Publishing Ltd./ Bigraf, Cambridge and Warsaw, 1997, 103-112.
- 5.19 Pytel, Z., Małolepszy, J., Wpływ warunków prażenia gliny kaolinowej na jej właściwości pucolanowe, II Konf. Naukowo-Techniczna "Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej" MATBUD'98, Kraków-Mogilany, 17-19 czerwca 1998, Politechnika Krakowska, 320-329.
- 5.20 Murat, M., Comel, C., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. III. Influence of calcination process of kaolinite on mechanical strengths of hardened metakaolinite,

- 5.21 Kucharska, L., Kształtowanie struktury wysokosprawnych betonów. Rola dodatków i domieszek, Przegląd Budowlany, nr. 8-9, 1992, 351-354.
- 5.22 Wolska-Kotańska, Cz., Józwiak, H., Bobrowicz, J., Wpływ pyłów krzemionkowych na przebieg hydratacji cementu, porowatość zaczynu i wybrane właściwości betonu, XL Konferencja KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1994, 155-162.
- 5.23 Bergström, S.G., Gram, H.-E., Durability of alkali-sensitive fibres in concrete, Int. Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol 6, No.2, 1984, 75-80.
- 5.24 Krzywobłocka-Laurów, R., Badania składu fazowego betonu. Instrukcja 357/98, Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa 1998, 20s.
- 5.25 anonim, Quality Glassfibre Reinforced Cement by Forton Polymer Modification, Forton B.V., Sittard, The Netherlands, September 1992, 21p.
- 5.26 van der Plas, C., The many improvements of GRC by polymer modification, Intron, Institute for Material and Environmental Research, The Netherlands, September 1991, 10p.
- 5.27 anonim, Test procedure to measure ZrO_2 content of AR glass fiber, Nippon Electric Glass Co. Ltd., Osaka, 26 Sept. 1997, 2p.
- 5.28 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Badanie właściwości kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, Etap "0", Etap "1A", Etap "1B", maszynopis IPPT PAN, Warszawa, 1996-1997.
- 5.29 Shah, S.P., Brandt, A.M., Ouyang, C., Baggot, R., Eibl, J., Glinicki, M.A., Krenchel, H., Lambrechts, A., Li, V.C., Mobasher, B., Taerwe L.R., Toughness characterization and toughening mechanisms, in: High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (HPFRCC 2), ed. A.E.Naaman and H.W.Reinhardt, E&FN SPON, London, 1996, 193- 227.
- 5.30 Brandt, A.M., Toughness of fibre reinforced cement based materials, Archives of Civil Engineering, Vol. XLII, No 4, 1996, 471-493.
- 5.31 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Investigation of the flexural toughness of fibre reinforced composites (FRC), Archives of Civil Engineering, 1999, w druku.
- 5.32 Soukatchoff, P., Ridd, P.J., High durability glass-fibre reinforced cement using a modified cementitious matrix, Proc. 8th International Congress of GRCA, GRCA, Maastricht, 1991, 45-60.
- 5.33 François-Brazier, J., Caractérisation de la tolérance à l'endommagement et de la durabilité des composites ciment-verre par les essais de flexion avec des cycles de chargement-déchargement. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon, 1991, 274p.
- 5.34 Singh, B., Majumdar, A.J., The effect of pfa addition on the properties of grc, Int. Journal of

- Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.7, No.1, 1985, 3-10.
- 5.35 Singh, B., Majumdar, A.J., Ali, M.A., Properties of grc containing pfa, Int. Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol.6, No.2, 1984, 65-74.
- 5.36 Ball, H., Wackers, M., Long term durability of GFRC composites containing polymer, Proc. 11th International Congress of GRCA, Cambridge, 14-16 April 1998, GRCA, 26p.
- 5.37 Ball, H., Polymer modified glass fiber reinforced concrete composites - a 20 year review, Proc. 10th International Congress of GRCA, Strasbourg, 9-11 October 1995, GRCA, paper 1/2, 17p.
- 5.38 Soukatchoff, P., Mechanical behaviour of OPC or rapid set cement composites reinforced with chopped strand mat, Proc. 10th International Congress of GRCA, Strasbourg, October 9-11, 1995, GRCA, p. 1/6. 11p.
- 5.39 Bijen, J., Durability of some glass fiber reinforced cement composites, ACI Journal, Vol.80, No.4, 1983, 305-311.
- 5.40 Glinicki, M.A., Odporność na pękanie i trwałość kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, XLIII Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1997, Tom VI, 17-24.
- 5.41 Glinicki, M.A., Effects of diatomite on the toughness of premix GRC, 11 International Congress of GRCA, Cambridge, 16-16 April 1998, GRCA, paper 4, 10p.
- 5.42 Glinicki, M.A., Wpływ metakaolinu na odkształcalność i trwałość kompozytów cementowych, II Konferencja Naukowo-Techniczna "Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej" MATBUD'98, Kraków-Mogilany, 17-19 czerwca 1998, Politechnika Krakowska, 125-132.
- 5.43 Glinicki, M.A., Energy absorption capacity of glass fibre reinforced cement composites, Archives of Civil Engineering, Vol. XLIII, No.1, 1997, 71-84.
- 5.44 Glinicki, M.A., Characterization of GRC toughening produced by matrix modification, 10th International Congress of GRCA, Strasbourg, October 9-11, 1995, GRCA, 9p.
- 5.45 anonim, High-Zirconia Alkali-Resistant Glass Fibre, Nippon Electric Glass Co., Osaka, 1997, 15p.
- 5.46 Fyles, K., Litherland, K.L., Proctor, B.A., The effect of glass fibre compositions on the strength retention of GRC, Proc. RILEM Symposium on Developments in Fibre Reinforced Cement and Concrete, ed. R.N Swamy, R.L.Wagstaffe and D.R.Oakley, Sheffield, 1986, Vol.2, 103-106.
- 5.47 Peter, I.D., White, I.G., A new look at glassfibre contents in GRC, Proc. 10th International Congress of GRCA, Strasbourg, October 9-11, 1995, GRCA, paper 2/3, 13p.
- 5.48 Kawamura, M., Igarashi, S., Formation of glass fiber-cement interfacial zone and its effect on the mechanical properties of glass fiber reinforced mortar, Brittle Matrix Composites 2, edited by A.M.Brandt and I.H.Marshall, Elsevier, London 1988, 323-332.

- 5.49 Popovics, S., Strength losses of polymer-modified concretes under wet conditions, *Polymer Modified Concrete*, edited by D W Fowler, ACI SP-99, American Concrete Institute, Detroit, 1987, 165-189.
- 5.50 Naaman, A. E., SIFCON - tailored properties for structural performance, in "High Performance Fiber Reinforced Cement Composites", edited by H.Reinhardt & A.Naaman, E&FN SPON - Chapman & Hall, London, 1992, 18-38.
- 5.51 Najm, H.S., Naaman, A.E., Prediction model for elastic modulus of high-performance fiber reinforced cement-based composites, *ACI Materials Journal*, 92, 1995, 304-314.
- 5.52 Wilczyński, A.P., *Polimerowe kompozyty włókniste*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1996, 227s.
- 5.53 Vautrin, A., On the modelling of mechanical behaviour of glass fibre reinforced cement, in: *Brittle Matrix Composites 4*, ed. A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall, Woodhead Publ./IKE, Cambridge and Warsaw, 1994, 179-189.
- 5.54 François-Brazier, J., Surrel, Y., Thiery, J., Vautrin, A., A computer-aided method of characterization damage in glass/cement composites, in: *Brittle Matrix Composites 3*, ed. A.M.Brandt and I.H.Marshall, Elsevier Applied Science, London and New York, 1991, 40-51.
- 5.55 Mobasher, B., Stang, H., Shah, S.P., Microcracking in fiber reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol 20, 1990, 665-676.
- 5.56 Krenchel, H., Stang, H., Stable microcracking in cementitious materials, in: *Brittle Matrix Composites 2*, ed. A.M.Brandt and I.H.Marshall, Elsevier, London and New York, 1988, 20-33.
- 5.57 Brandt, A.M., Glinicki, M.A., Flexural behaviour of concrete elements reinforced with carbon fibres, in "High Performance Fiber Reinforced Cement Composites", edited by H Reinhardt & A.Naaman, E&FN SPON - Chapman & Hall, London, 1992, 288-299.
- 5.58 RILEM 43-CND, Recommendations pour l'emploi de la méthode de fréquence de resonance dans le contrôle des éprouvettes en béton, *Materials and Structures*, Vol.16, No 95, 1983, 359-367.
- 5.59 Radomski, W., *Właściwości fibrobetonu pod obciążeniami uderzeniowymi*, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1982, 287s.
- 5.60 Tjptobroto, P., Hansen, W., Mechanism for tensile strain hardening in high performance cement-based fiber reinforced composites, *Cement & Concrete Composites*, Vol.13, 1991, 265-273.
- 5.61 Keer, J.G., Some observations on hysteresis effects in fibre cement composites, *Journal of Materials Science Letters*, Vol.4, 1985, 363-366.
- 5.62 Ranachowski, J., Rejmund, F., Librant, Z., *Badanie ośrodków kruchych metodą emisji akustycznej*

na przykładzie ceramiki i betonów, Prace IPPT PAN, Nr 28/1992, 1992, 114s.

- 5.63 Singh, B., Walton, P.L., Stucke, M.S., Test methods to measure the mechanical properties of fibre cement composites at the Building Research Establishment, RILEM Symp., 1978, 377-387.
- 5.64 Tanaka, M., Uchida, I., Durability of GFRC with calcium silicate - C_4A_3S - CS - slag type low alkaline cement, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, ed. S.Diamond, PCI, Chicago, 1985, 305-314.
- 5.65 Bijen, J., Improved quality GRC by polymer modification, Proc. 7th International Congress of GRCA, Maastricht, 26-28 Sepr. 1989, 95-106.
- 5.66 Litherland, K.L., Test methods for evaluating the long term behaviour of GFRC, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, ed. S.Diamond, Prestressed Concrete Institute, Chicago, 1995, 210-221.
- 5.67 Walton, P.L., Majumdar, A.J., Fracture energy of plain and glass reinforced gypsum plaster, Journal of Materials Science, 12, 1977, 831-836.
- 5.68 Radomski, W., Some problems concerning the determination of the impact resistance of steel fibre reinforced concrete, Brittle Matrix Composites 2, edited by A.M.Brandt and I.H.Marshall, Elsevier, London 1988, 412-426.
- 5.69 Glinicki, M.A., Vautrin, A., Soukatchoff, P., Francois-Brazier, J., Plate impact testing method for GRC materials, Cement and Concrete Composites, Vol.16, 1994, 241-251.
- 5.70 Glinicki, M.A., Impact characterization of advanced GRC composites. 30th Polish Solid Mechanics Conference, IPPT PAN, Zakopane, September 1994, p 102 (abstract).
- 5.71 Glinicki, M.A., Soukatchoff, Vautrin, A., Impact behaviour of matrix-modified GRC composites, Brittle Matrix Composites 4, ed. A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall, Woodhead Publ./Inst. Econ. Edu., Cambridge and Warsaw, 1994, 370-380.
- 5.72 Shah, S.P., Ludirdja, D., Daniel, J.I., Mobasher, B., Toughness-durability of glass fiber reinforced concrete systems, ACI Materials Journal, Vol.85, No.5, 1988, 352-360.
- 5.73 Glinicki, M.A., Tensile stress-strain behaviour of cementitious composites at high loading rates. Journal of Materials Science, Vol.28, No.8, 1993, 2148-2156.
- 5.74 Glinicki, M.A., Toughness of fiber reinforced mortar at high tensile loading rates. ACI Materials Journal, Vol.91, No.2, March-April 1994, 161-166.
- 5.75 Bouzguenda, H., Essais de choc sur plaques de ciment renforcées par fibres de verre, Rapport de stage, Ecole des Mines de Saint- Etienne, Département Mécanique et Matériaux, Saint-Etienne, 1993.

6. Strukturalne aspekty starzenia kompozytów

6.1 Stan wiedzy o starzeniu GRC

Starzenie GRC ujawniające się spadkiem wytrzymałości i odporności na pękanie z upływem czasu związane jest ze zmianami strukturalnymi. Zachodzące związki wyjaśnia się postulując dwa mechanizmy:

- (a) korozja chemiczna włókien szklanych w zasadowym środowisku zaczynu cementowego,
- (b) wzrost objętości produktów hydratacji między włóknami elementarnymi.

(a) Korozja chemiczna

Stwardniały zaczyn cementowy charakteryzuje się zasadowym odczynem, na ogół $\text{pH} > 13$. Odczyn pH wody w porach powyżej 11 jest niezbędny, aby zapewnić ochronę zbrojenia w żelbecie, natomiast włókna ze zwykłego szkła są nietrwałe w środowisku zasadowym. Wpływ odczynu pH roztworu na wytrzymałość na rozciąganie włókien ze szkła o różnym składzie był przedmiotem licznych badań. Jak stwierdzono w pracy [6.1] przy przechowywaniu włókien w roztworze korozyjnym o temperaturze 80°C przez dwa dni w zakresie pH powyżej 13 wytrzymałość włókien była dramatycznie zredukowana. W zasadowym środowisku zaczynu cementowego koncentracja jonów hydroksylowych jest dość wysoka, aby zainicjować atak i zniszczyć usieciowanie szkła, które zazwyczaj tworzy więzy Si-O-Si. W pracach [6.2] - [6.4] opisano szczegółowo proces korozji alkalicznej szkła, jak też metody stabilizacji sieci stosowane w celu redukcji bądź eliminacji korozji. Efektem korozji jest degradacja powierzchni włókien, wżery korozyjne i zmniejszenie efektywnego przekroju włókien, co prowadzi do zmniejszenia ich wytrzymałości. Zależność między naturą tych defektów i spadkiem wytrzymałości może być ustalona na podstawie teorii Griffitha. Bezpośrednie metody określenia zasięgu korozji chemicznej polegające na pomiarze wytrzymałości włókien szklanych przetrzymywanych w środowisku zaczynu cementowego stosowane były w odniesieniu do włókien elementarnych wyjętych z kompozytu GRC poddanego starzeniu, jak podano w [6.5], lub do pasm włókien poddanych przyspieszonemu starzeniu w stwardniałym zaczynie cementowym (metoda SIC, *ang. strand in cement*, [6.6]). Ta druga metoda rozpowszechniła się dzięki ustaleniom normatywnym GRCA [6.7], a wyniki badań SIC stanowią podstawę stosowania włókien "alkaliodpornych" w matrycach cementowych.

Opracowanie składu szkła o podwyższonej odporności na działanie alkaliów było przedmiotem licznych prac badawczych i wdrożeń (ponad 100 patentów), które doprowadziły do uruchomienia przemysłowej produkcji włókien cyrkonowych w kilku krajach świata. Efektywnym sposobem

radykalnego podwyższenia odporności szkła na działanie alkaliów okazało się bowiem wprowadzenie do składu surowcowego tlenku cyrkonu w ilości co najmniej 16%, a w technologii japońskiej nawet 20%, por. [6.8]. Pozytywny wpływ dodatku cyrkonu został stwierdzony już w latach 20-tych przez Dimbley i Turner, lecz uważano wówczas, że szkło o takim składzie nie nadaje się do rozwłókniania.

Studia procesów podwyższania odporności na alkalia poprzez obecność ZrO_2 ujawniły, że wiązania Zr-O, w odróżnieniu od wiązań Si-O, są mało podatne na atak jonów OH^- . W konsekwencji uzyskuje się stabilność sieci szkła w środowisku alkalicznym [6.2]. Dodatkowo tworzenie się bogatych w ZrO_2 warstw przy powierzchni szkła stanowi nieprzenikalną barierę redukującą prędkość korozji [6.9]. Radykalne opóźnienie korozji alkalicznej wpływa na wyhamowanie spadku wytrzymałości włókien na rozciąganie z upływem czasu. W pracy [6.5] przedstawiono wyniki wytrzymałości na rozciąganie włókien szklanych cyrkonowych wyjętych z próbek kompozytów poddanych starzeniu naturalnemu oraz przechowywanych w wodzie lub w warunkach suchych. Po upływie 10 lat stwierdzono spadek wytrzymałości na rozciąganie włókien elementarnych z poziomu około 2,8 GPa do około 1,9 GPa, 1,1 GPa oraz 2,6 GPa, odpowiednio do warunków starzenia wspomnianych powyżej. Obserwowany spadek wytrzymałości miał miejsce w ciągu pierwszych 3 lat, a później obserwowano stabilizację wytrzymałości na stałym poziomie. Zatem włókna zwane potocznie alkaliopornymi nie są niewrażliwe na oddziaływanie środowiska zaczynu cementowego, niemniej jednak ich wytrzymałość utrzymuje się w czasie na poziomie powyżej 1000 MPa, co uzasadnia przydatność jako włókien zbrojących w kompozytach o matrycach cementowych. W ITB [6.10] uzyskano w skali laboratoryjnej rozmaite składy szkła, którego odporność na alkalia przewyższała odporność włókien zagranicznych, natomiast w niektórych przypadkach stwierdzono niższą podatność szkła na rozwłóknianie metodą ciągłą. Zatem, chociaż możliwe jest uzyskanie składu szkieł, których odporność na alkalia przewyższałaby odporność znanego szkła cyrkonowego, ich techniczna przydatność do produkcji włókien jest uwarunkowana możliwościami zapewnienia stałej lepkości około 100 Ns/m^2 , wymaganej do stabilności rozwłókniania w procesie produkcji (por. Rozdział 2).

Dodatkowe podwyższenie odporności znanych szkieł cyrkonowych uzyskano poprzez zastosowanie preparacji powierzchniowych włókien w formie powłok organicznych, np. fenolowych czy poli-alkoholowinylowych, wspomnianych w pracach [6.11] i [6.12]. Stosowanie takich powłok było w pewnej mierze odpowiedzią na powinowactwo szkła cyrkonowego do wodorotlenku wapniowego, które ujawniało się preferencyjnym powstawaniem kryształów $Ca(OH)_2$, na powierzchni szkła [6.13] powodując dodatkowe zagrożenie korozją alkaliczną. Eksperymentalne dowody na to, że stosowanie preparacji powierzchniowych włókien nie może być substytutem stosowania szkła o wysokiej

odporności na alkalia przedstawiono w pracy [6.14].

Podsumowując można stwierdzić, że zjawisko korozji alkalicznej włókien szklanych jest dość dobrze poznane, znane są także sposoby uzyskania szkła o znacznie większej odporności na działanie alkaliów niż włókna cyrkonowe produkowane przemysłowo, chociaż pewną barierę technologiczną stanowi podatność takich szkieł na rozwłókanie.

(b) Wzrost objętości produktów hydratacji

Drugi mechanizm starzenia GRC ma związek z uszczelnianiem przestrzeni między włóknami elementarnymi i jest znacznie mniej poznany. Występowanie takiego mechanizmu sugerowano w pracach [6.15], [6.16] na podstawie zmienności właściwości mechanicznych wskutek starzenia, ujawniających się wzrostem granicy odkształceń liniowych oraz radykalnym spadkiem wytrzymałości na uderzenie i odkształcalności granicznej. Jak wykazano, przechowywanie GRC w środowisku wilgotnym wywołuje takie zmiany mikrostruktury zaczynu w otoczeniu włókien, które są związane z formą mikrobrojenia wprowadzanego nie w postaci pojedynczych włókien, lecz w postaci pasm o przekroju zbliżonym do eliptycznego. Przestrzenie między włóknami elementarnymi w procesie starzenia zostają zagęszczone produktami hydratacji, co powoduje związanie włókien ze sobą. Według Bentura [6.16] przestrzenie te wypełniane są głównie krystalicznym wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ponieważ powierzchnie włókien szklanych stają się miejscami zarodkowania i wzrostu kryształów, zaobserwowano preferencyjny wzrost kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na powierzchniach włókien. Powyższe obserwacje odpowiadają istnieniu znanej z literatury strefy przejściowej w betonach i fibrobetonach ITZ (*ang. interfacial transition zone*, [6.17]).

Wyjaśnienie skutków zagęszczania mikrostruktury wokół włókien jest możliwe poprzez postulat wzrostu przyczepności włókien do matrycy oraz postulat powstawania lokalnych koncentracji naprężeń rozciągających. W przypadku stałej przyczepności włókien [6.18] wykazano wzrost energii zniszczenia kompozytu ze wzrostem długości włókien do maksimum przy tzw. długości krytycznej. Przyjmując do obliczeń modelowych parametry orientacyjnie reprezentatywne w odniesieniu do GRC pokazano w pracy [6.16], że wzrost przyczepności włókien powyżej 0,2 MPa wpływa na zmniejszenie energii zniszczenia kompozytu, czyli wzrost kruchości. W pracy Avestona i in [6.19] przedstawiono wywód, że przy wyciąganiu włókien ukośnych względem powierzchni rysy lokalne naprężenia rozciągające przy zginaniu mogą być nawet 7 razy wyższe niż naprężenie przy osiowym rozciąganiu włókien. Na podstawie prostych obliczeń [6.20] wykazano, że zagęszczenie struktury matrycy wokół włókien w kompozycie GRC może wywołać lokalne naprężenia zginające we włóknach przekraczające wytrzymałość włókien na rozciąganie. Oczywiście w takiej sytuacji nastąpiłoby wcześniejsze zerwanie

włókien, implikujące katastrofalne (kruche) zachowanie się kompozytu. Zjawisko starzenia GRC ujawniające się wzrostem kruchości materiału i pogorszeniem wytrzymałości może więc wystąpić z powodu omówionych zjawisk mikrostrukturalnych równoległe do efektów korozji alkalicznej.

Względna istotność obu mechanizmów starzenia trudno ocenić, bowiem mogą zachodzić równocześnie i promują je te same czynniki środowiskowe, tzn. wysoka wilgotność i podwyższona temperatura. W pracy [6.16] zaproponowano wszakże orientacyjną klasyfikację zagrożeń procesami starzenia w kompozytach GRC, w zależności od rodzaju szkła i długości starzenia (Tablica 6.1).

Tablica 6.1 Wpływ mechanizmów starzenia na redukcję właściwości mechanicznych GRC wg [6.16]

Rodzaj szkła	Okres starzenia	Wpływ mechanizmu starzenia na redukcję właściwości mechanicznych	
		Korozja alkaliczna włókien	Uszczelnianie przestrzeni między włóknami elementarnymi
E	krótki (do 1 roku)	bardzo duży	średni
cyrkonowe	krótki (do 1 roku)	brak	średni
	średni (5-40 lat)	średni	bardzo duży
	długi (>30-50 lat)	duży	bardzo duży

Według takiej oceny w okresie starzenia do 40 lat, adekwatnym do większości materiałów stosowanych w budownictwie, zagrożenie wynikające ze zmianami mikrostruktury GRC jest znacznie większe niż zagrożenie korozją alkaliczną włókien.

Modyfikacja matrycy GRC dodatkami pucolanowymi jest jednym ze znanych sposobów zmniejszania potencjału zagrożenia właściwości mechanicznych kompozytów wskutek starzenia. Znane są też charakterystyki mikrostruktury GRC z dodatkami żużli wielkopieczowych i popiołów lotnych, np [6.21]. Istnieją wszakże kontrowersje dotyczące roli pyłu krzemionkowego. O ile aktywność pucolanowa pyłu krzemionkowego jest znana, jak też efektywność w obniżaniu pH zaczynu, to bez odpowiedzi pozostaje pytanie, czy stosowanie pyłu krzemionkowego nie uruchamia kolejnego mechanizmu starzenia, polegającego na wypełnianiu przestrzeni między włóknami cząstkami krzemionki SiO_2 , których średnice są rzędu 0,1 μm , a więc dalszym uszczelnianiu struktury.

Brak jest jak dotąd danych doświadczalnych dotyczących mikrostruktury GRC z włóknami cyrkonowymi oraz dodatkami metakaolinu i diatomitu. Łączny wpływ tych dodatków i dodatku emulsji

akrylowej jest również poznany fragmentarycznie. Brak jest potwierdzenia hipotezy o istnieniu ITZ w kompozytach GRC modyfikowanych tymi dodatkami. Niesprawdzona pozostaje więc hipoteza o dominacji jednego mechanizmu starzenia nad drugim w przypadku kompozytów modyfikowanych w ten sposób. Jest to szczególnie ważne w odniesieniu do metakaolinu, którego duży wpływ na długo-trwałe właściwości GRC zademonstrowano w Rozdziale 5. Pucolanowe właściwości metakaolinu były przedmiotem badań rozpoczętych w latach 80-tych, [6.22], w której opisano podstawowe produkty reakcji metakaolinu z wodorotlenkiem wapniowym, tzn. uwodniony gehlenit $C_2ASH_4^*$, uwodniony krzemian wapniowy CSH oraz w śladowych ilościach uwodniony glinian wapniowy C_4AH_{13} . Na podstawie analizy termicznej DTA stwardniałych zaczynów cementowych [6.23] stwierdzono istnienie produktów hydratacji cementu z dodatkiem metakaolinu w postaci fazy CSH oraz $Ca(OH)_2$ przy zawartości metakaolinu mniejszej niż 40%, a także C_2ASH_4 przy zawartości metakaolinu co najmniej 30%. Rodzaj produktów hydratacji powstających w otoczeniu włókien szklanych cyrkonowych jest nieznan i jest przedmiotem rozdziału 6.2. Brak też ilościowej weryfikacji postulowanego wpływu starzenia i dodatków pucolanowych na podwyższanie przyczepności włókien szklanych do zaczynu. Tym zagadnieniom będzie poświęcony kolejny rozdział 7.

6.2 Wpływ dodatków mineralnych i organicznych na mikrostrukturę kompozytów

6.2.1 Analiza składu fazowego matrycy kompozytów

Badania składu fazowego matrycy kompozytów cementowych wykonano przy wykorzystaniu metody dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD - X-ray diffraction), która pozwala oznaczać skład na podstawie obrazu dyfrakcyjnego rozproszenia promieni rentgenowskich o znanej długości fali, padających na badaną próbkę. Zastosowano urządzenie Siemens D5000 X-ray Diffractometer przy założeniu stałej długości fali wynoszącej $1,7890 \text{ \AA}$. Badania wykonano w Laboratorium Materiałów i Trwałości Konstrukcji Uniwersytetu w Tuluzie we Francji. Analizowano wybrane próbki matrycy kompozytów, wykonane z zaprawy cementowej o składzie podanym w Tabelcy 6.2. Podane proporcje składników zapraw cementowych odpowiadały proporcjom stosowanym w przypadku próbek kompozytów z włóknami szklanymi, opisanych w Rozdziale 5. W drugim etapie badania wykonano w Instytucie Mineralnych Materiałów Budowlanych w Opolu. Analizowano próbki zaczynów cementowych modyfikowanych dodatkiem metakaolinu, wykonanych ze składników podanych w Tabelcy 6.3.

*Oznaczenia stosowane w chemii cementu: C - CaO, S - SiO₂, A - Al₂O₃, H - H₂O

Zawartości wody niezbędne w przypadku zaczynów ustalono doświadczalnie posługując się kryterium konsystencji zaczynu mierzonej jego rozplywem. Stosowane ilości wody były więc większe niż w przypadku zapraw, niemniej w ramach serii próbek zachowano kryterium jednakowego objętościowego wskaźnika wodno-spoiwowego, wynoszącego około 1.29 ± 0.02 , co odpowiadało wagowemu wskaźnikowi wodno-spoiwowemu około 0.43 ± 0.02 .

Tablica 6.2 Proporcje składników zapraw cementowych modyfikowanych dodatkami metakaolinu (MK) i diatomitu (DIA)

Składniki	Masa składników zaprawy [g]		
	bez dodatków	z dodatkiem metakaolinu	z dodatkiem diatomitu
cement biały 45 "Wejherowo"	1000	700	700
metakaolin	-	300	-
diatomit	-	-	300
piasek kwarcowy 0.1-0.5mm	750	750	750
superplastyfikator (40%)	9	16	20
woda	390	400	410

Tablica 6.3 Proporcje składników zaczynów cementowych modyfikowanych dodatkiem metakaolinu (MK)

Składniki	Masa składników zaczynu [g]			
	bez dod.	MK 20%	MK 30%	MK 40%
cement portl. 45 NA "Chełm"	1000	800	697	600
metakaolin	-	200	303	400
superplastyfikator (40%)	5	15	24	25
woda	403	421	430	439

Próbki z badanych zapraw poddano pielęgnacji takiej samej, jak w przypadku próbek z kompozytów z włóknami. Po osiągnięciu wieku 28 dni próbki poddano przyspieszonemu starzeniu w wodzie w temperaturze 50°C przez okres 84 dni. Analizę metodą dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono więc

po starzeniu materiałów. Przy zachowaniu identycznych warunków wykonania, pielęgnacji i przyspieszonego starzenia, takich jak w przypadku próbek z kompozytów, wyniki analizy można traktować jako reprezentatywne dla matryc rozpatrywanych kompozytów.

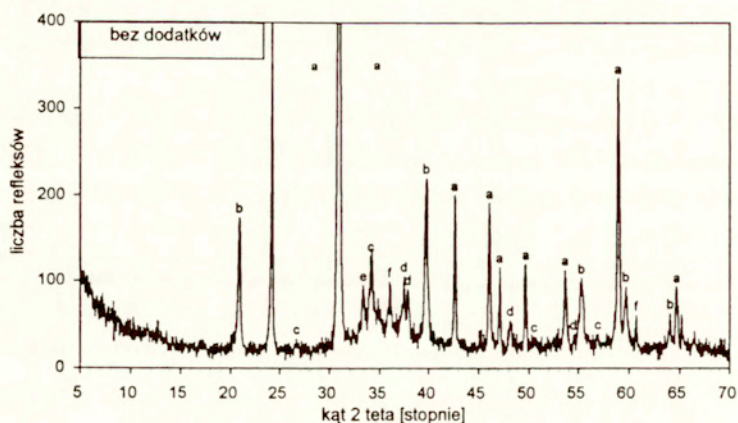
Na rys. 6.1-6.4 przedstawiono wyniki analizy w postaci dyfraktogramów, w których na osi rzędnej podano intensywność wiązek dyfrakcyjnych, a na osi odciętych kąt odbicia 2θ wyrażony w stopniach. Kąt odbicia związany jest z odległością między płaszczyznami sieciowymi w kryształach według prawa Bragga:

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

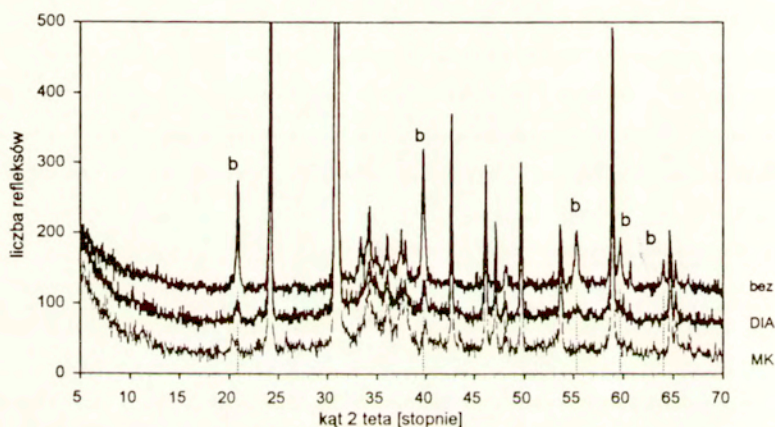
gdzie λ oznacza długość fali Rtg, n oznacza rząd odbicia ($=1,2,3,\dots$) tzn. krotność długości fali, natomiast d oznacza odległość między płaszczyznami sieciowymi w substancji krystalicznej. Wyznaczenie wartości d umożliwia identyfikację substancji krystalicznej poprzez porównanie z katalogiem dyfrakcyjnych wzorców związków chemicznych.

Podstawowe krystaliczne związki chemiczne występujące w próbce zaprawy bez dodatków wskazane na rys. 6.1 symbolami literowymi były następujące: kwarc SiO_2 , portlandyt Ca(OH)_2 , kalcyt CaCO_3 oraz uwodniony krzemian wapnia CSH. Identyfikacja innych związków była jednak utrudniona. Wskutek obecności piasku kwarcowego w badanej zaprawie intensywność odbić charakterystycznych dla kwarcu była bardzo wysoka, co mogło przesłaniać inne związki i nasuwać wątpliwości interpretacyjne. Bardzo wyraźnie zaobserwowano obecność portlandytu oraz kalcytu i krzemianu wapnia, z tym że refleksy tych dwóch ostatnich związków wzajemnie się przesłaniają. Wskutek dodatku metakaolinu i diatomitu w matrycy cementowej radykalnie zmniejszyła się zawartość portlandytu, co ilustruje rys. 6.2. Efektywność metakaolinu przewyższała pod tym względem efektywność diatomitu, a orientacyjny wskaźnik efektywności określony jako suma zliczeń refleksów portlandytu w stosunku do próbki bez dodatków wynosił odpowiednio 3.6 oraz 2.7.

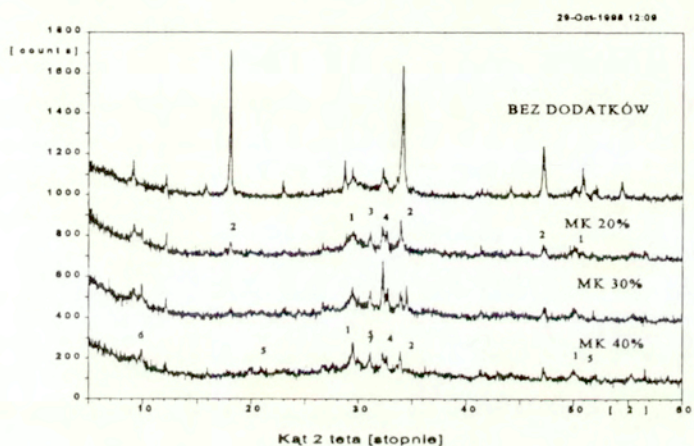
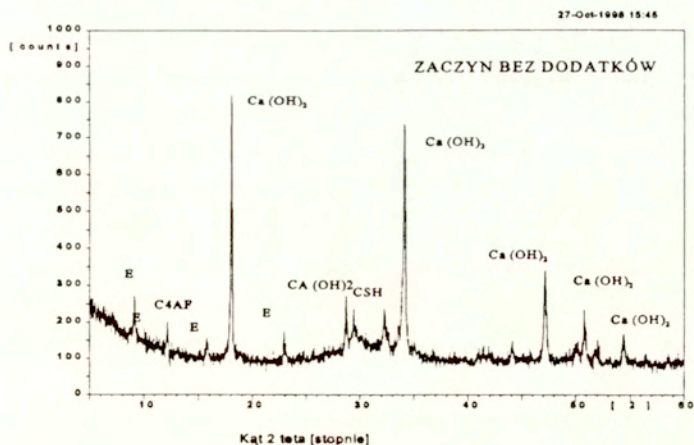
Dyfraktogramy przedstawione na rys. 6.3 i 6.4 dotyczą próbek z zaczynów cementowych o składzie wg Tablicy 6.3, a więc wyniki nie są przesłaniające przez intensywne refleksy kwarcu. Wszystkie próbki były badane po okresie hydratacji określonej warunkami przyspieszonego starzenia (84 dni w wodzie o temperaturze 50°C). Na dolnym dyfraktogramie przyjęto następujące oznaczenia: 1 - uwodniony krzemian wapniowy CSH, 2 - portlandyt Ca(OH)_2 , 3 - faza ferrytowa C_4AF , 5 - uwodniony gehlenit C_2ASH_8 , 7- C_3AH_{13} , 6 - monosiarżan $\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$, 4 - niezhydratyzowane części alitu C_3S i belitu C_2S . Już 20%-owy dodatek metakaolinu wywołał radykalne zmniejszenie intensywności refleksów charakterystycznych dla portlandytu. Przy dalszym wzroście zawartości metakaolinu stwierdzono prawie zupełny zanik refleksów portlandytu. Obecność fazy uwodnionego gehlenitu oraz monosiarżanu



Rys. 6.1 Dyfraktogram próbki zaprawy cementowej bez dodatków (symbole literowe wskazują charakterystyczne refleksy zasadniczych związków chemicznych: a - kwarc SiO_2 , b - portlandyt Ca(OH)_2 , c - kalcyt CaCO_3 , d - uwodniony krzemian wapnia CSH)



Rys. 6.2 Dyfraktogram próbek zaprawy bez dodatków (bez) oraz z dodatkami metakaolinu (MK) i diatomitu (DIA) ze wskazaniem refleksów portlandytu ozn. literą b



Rys. 6.3 Dyfraktogramy próbek z zaczynów cementowych o składzie wg Tablicy 7.3: cement bez dodatków (u góry), cement z dodatkiem metakaolinu w ilości 0, 20%, 30% i 40% (u dołu); oznaczenia: 1 - uwodniony krzemian wapniowy CSH, 2 - portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 3 - faza ferrytowa C_3AF , 5 - uwodniony gehlenit C_2ASH_8 , 7- C_3AH_7 , 6 - monosiarczan $\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_6$, 4 - niezhydratyzowane części alitu C_3S i belitu C_2S .

stwierdzono przy najwyższych zawartościach metakaolinu. Spostrzeżenia obecności portlandytu są zbieżne z wynikami analizy termicznej, przedstawionymi w Rozdziale 5. Wątpliwości budzi natomiast stwierdzenie obecności ettryngitu, zaznaczonego literą E na dyfraktogramie, bowiem ettryngit nie jest fazą stabilną i nie obserwuje się go przy przedłużonej hydratacji. Aby to zagadnienie dodatkowo wyjaśnić można odwołać się do klasycznych opracowań Taylora [6.27] i Diamonda [6.28]. Na podstawie cytowanych tam wyników badań przyjmuje się następujący przybliżony podział objętości zaczynu: faza CSH - 40%, monofazy powstałe z C_3A i C_4AF - 16%, portlandyt - 12%, pozostałości niezhydratyzowanego cementu - 8%, pory - 24%. Dotyczy to hydratacji cementu portlandzkiego bez dodatków przy $w/c=0,5$ i pielęgnacji przez 90 dni. Nie stwierdza się ettryngitu i faz mu pokrewnych. W miarę postępu hydratacji pory wypełniają się produktami hydratacji i wzrasta udział porów żelowych otoczonych fazą CSH.

W konsekwencji pucolanowej reakcji krzemionki z wapnem w obecności wody następuje zastąpienie fazy $Ca(OH)_2$ przez uwodnione krzemiany wapniowe CSH, głównie o niskiej zawartości wapnia, a także gliniany C_4AH_6 , C_3AH_6 oraz uwodnione glinokrzemiany wapniowe. Według Lea [6.29] tworzenie się uwodnionych krzemianów wapniowych w miejsce $Ca(OH)_2$ powoduje obniżenie nasiąkliwości i przepuszczalności stwardniałego zaczynu i betonu, jako efekt rozdrobnienia porów. Ponadto uważa się, że wzrost fazy CSH pochłania i deaktywizuje alkalia w roztworach wody porowej w zaczynie. Szczegółowy opis możliwych mechanizmów reakcji pucolanowej przedstawiono w monografii Kurdowskiego, rozdz.7 [6.30]. Ettryngit, podobnie jak w zaczynach z cementu bez dodatków pucolanowych, z biegiem czasu przechodzi stopniowo w monosiarczanoglinian i jego roztwór stały z C_4AH_{13} .

6.2.2 Mikroskopowa analiza struktury kompozytów

Wpływ dodatków pucolanowych i organicznych na mikrostrukturę GRC analizowano na próbkach pobranych z powierzchni przełomów beleczek zniszczonych przy zginaniu. Zakres analizy obejmował wybrane kompozycje GRC o jednakowej zawartości włókien szklanych i skrajnie różnych zawartościach dodatków. Badania mikroskopowe dotyczyły w większości próbek po starzeniu. Wyniki przedstawiono w tym rozdziale, a także w Załączniku 4, przy czym powodem takiego podziału była gorsza czytelność niektórych rysunków.

W Załączniku 4 zamieszczono zestaw mikrofotografii przełomów próbek GRC po przyspieszonym starzeniu wykonanych w mikroskopie skaningowym JEOL JSM-35CF wyposażonym w przystawkę do spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXA - ang. energy dispersive X-ray

analysis). Badania wykonano w Laboratorium Materiałów i Trwałości Konstrukcji Uniwersytetu w Tuluzie we Francji. Próbki zostały napyłone węglem. Skład badanego materiału poddanego obserwacji w mikroskopie określa wykres widmowy (spektrum EDX), na którym pierwiastki identyfikuje się poprzez lokalizację charakterystycznych pików energetycznych. Analiza mikroskopowa obejmowała przede wszystkim obszary zaczynu otaczającego włókna, czy też między włóknami elementarnymi przy powiększeniach 2000-5000 razy. Stosując powiększenia 200-600 razy analizowano również pasma włókien szklanych, aby określić sposób ich zniszczenia. Analiza powierzchni włókien, prowadzona wrywkowo przy dużych powiększeniach, miała na celu stwierdzenie ewentualnych śladów korozji włókien oraz uzyskanie referencyjnego spektrum EDX dla szkła.

Na rys Z4.1 przedstawiono spektrum EDX włókna elementarnego CemFil 62/2 osadzonego w próbce o matrycy zawierającej 40% metakaolinu. Wynik widmowej analizy rentgenowskiej podany został na rysunku w postaci procentowego udziału najważniejszych pierwiastków. Wykres stanowi podstawę do odróżnienia obrazów włókien od obrazów matrycy. Rys. Z4.2 przedstawia mikrofotografię przełomu próbki serii nr 20, tj. bez dodatków, w powiększeniu 600 razy, a także spektrum EDX zaczynu w otoczeniu włókien. Fotografia ilustruje mechanizm zniszczenia pasma włókien przez zerwanie. Na podstawie analizy rentgenowskiej zidentyfikowano produkty hydratacji w otoczeniu włókien jako portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dobrze wykrystalizowaną formę portlandytu (struktura blaszkowa, przekrój pseudoheksagonalny) stwierdzono w porach zaczynu, którego mikrofotografię przedstawia rys Z4.3. Z uwagi na małą porowatość zaczynu dostrzeżono niewiele dobrze wykrystalizowanych form portlandytu, natomiast ich identyfikację umożliwiała analiza EDX.

Na rys. Z4.4 przedstawiono widok włókien elementarnych otoczonych zaczynem w próbce serii nr. 31, tj. modyfikowanej dodatkiem emulsji polimeru akrylu. Produkty hydratacji w otoczeniu włókien zostały zidentyfikowane także jako portlandyt. A zatem nie stwierdzono istotnego wpływu dodatku emulsji akrylowej w ilości 7,2% na zmianę struktury hydratów w otoczeniu włókien.

Widok pasma włókien w przełomie próbki z serii nr 28, tj. z dodatkiem 40% metakaolinu, przedstawiono na rys. Z4.5. W przeciwieństwie do próbki pokazanej na rys. Z4.2, stwierdzono brak zrywania włókien, a zniszczenie nastąpiło wskutek wywleknięcia włókien z matrycy. Analiza EDX zaczynu w otoczeniu włókien wykazała istnienie fazy CSH - uwodnionych krzemianów wapniowych o niskim stopniu wykrystalizowania. Niestety powiększenie przedstawiające zbitą żel CSH było niedostatecznie czytelne do reprodukcji.

Rys. Z4.6 przedstawia widok przełomu próbki z serii nr 21, tj. z dodatkiem 30% diatomitu. Pokazany fragment pasma został zerwany, chociaż na podstawie analizy rentgenowskiej w otoczeniu

włókien stwierdzono obecność CSH, z tym że o większym stosunku Ca/Si oraz o mniejszej zawartości związków glinu niż na rys. Z4.5. Nie stwierdzono obecności portlandytu.

Aby zweryfikować prawdopodobną korelację sposobu zniszczenia pasm włókien i składu zaczynu cementowego w otoczeniu włókien przeprowadzono drugą serię badań mikroskopowych przy użyciu mikroskopu skaningowego wyposażonego w mikrosondę rentgenowską JEOL JSM-5400 /LINI ISIS - Oxford Instruments (SEM/EDXA). Badania przeprowadzono w AGH Kraków. Próbkę pobraną z elementów badanych wcześniej na zginanie zostały napyłone warstwą złota. Badania dotyczyły próbek po starzeniu, chociaż wybrane wrywkowo próbki przed starzeniem były też poddane obserwacjom w mikroskopie skaningowym. Wyniki badań przedstawione zostały na rys. 6.4-6.11 w postaci mikrofotografii powierzchni przelomu próbek oraz wykresów widma EDX promieniowania rentgenowskiego, pozwalającego na ustalenie składu jakościowego i ilościowego materiału w miejscu sondowania. Miejsce sondowania na fotografiach zaznaczono strzałką.

Na rys. 6.4 pokazano fragment próbki GRC bez dodatków (seria nr 41), przedstawiający zaczyn w otoczeniu włókna ze szkła cyrkonowego NEG. W obszarze wskazanym strzałką stwierdzono obecność portlandytu, którą wykazała analiza załączonego wykresu z mikroanalizatora rentgenowskiego. Stwierdzono też, że cały płat w otoczeniu miejsca wskazanego strzałką jest zubożony w krzem, toteż prawdopodobnie dlatego w tym obszarze przebiega rysa. Widok fragmentów tej samej próbki przedstawiono na rys. 6.5 w powiększeniu 3500 razy i 1000 razy. Stwierdzono zrywanie włókien w pasmach, przy czym przestrzenie między włóknami elementarnymi były wypełnione produktami hydratacji.

Na rys. 6.6 przedstawiono mikrofotografię przelomu próbki serii nr 46, tj. z dodatkiem 40% metakaolinu, oraz wynik analizy EDX przedstawiający CSH - uwodniony krzemian wapnia. Również w innych miejscach w otoczeniu włókien stwierdzono fazę CSH w postaci płytek nie-masywnych, lecz płaskich. Mikrofotografie tej samej próbki pokazane na rys. 6.7 ilustrują mechanizm zniszczenia pasm włókien poprzez wywlekanie z matrycy oraz zniszczenie teleskopowe, polegające na zerwaniu włókien na brzegu pasma i wywlekaniu włókien w środku pasma. Zauważyć można brak wypełnienia przestrzeni między włóknami elementarnymi.

Rys. 6.8 przedstawia widok próbki serii nr 49, tj. zawierającej dodatek 20% metakaolinu i 30% diatomitu. Na podstawie analizy EDX w zaczynie otaczającym włókna stwierdzono obecność CSH. Pasma włókien były wywlekane, a nie zrywane. Powyższe spostrzeżenia w odniesieniu do próbki z włóknami NEG potwierdziły się w próbkach z włóknami CemFil (Rys. 6.9). W powiększeniu 10000 razy pokazano fazę CSH przylegającą do powierzchni włókna. Na powierzchni włókna nie stwierdzono

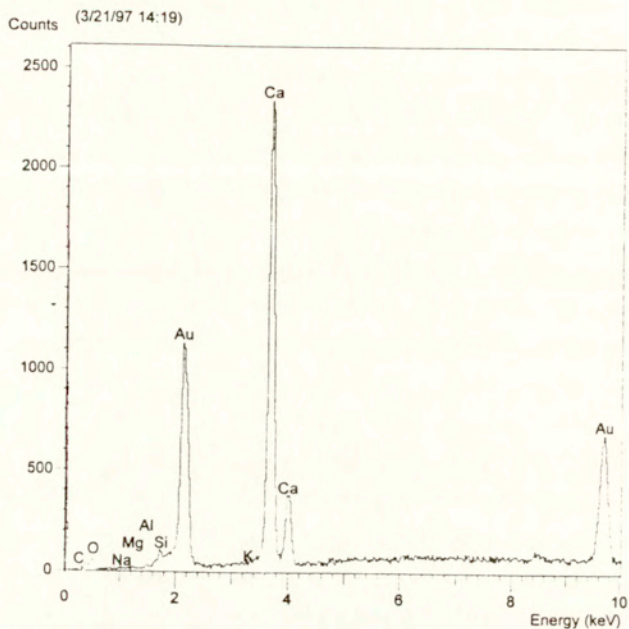
śladów korozji. Zauważono zniszczenie pasm włókien w formie teleskopowej i przez wywlekanie. Nie stwierdzono portlandytu ani faz krzemianowych wzbogaconych w wapno.

Na rys. 6.10 przedstawiono widok próbki zawierającej także dodatek 20% metakaolinu i 30% diatomitu (seria nr 47), z tym że stosowano włókna w postaci pasm o 50 włóknach elementarnych, w odróżnieniu od 200 włókien elementarnych w serii nr 49. Nie stwierdzono istotnych różnic w składzie zaczynu otaczającego włókna, natomiast widać fazę CSH o składzie określonym podanym widmem rentgenowskim (nieznacznie inne proporcje Ca/Si niż na rys. 6.8).

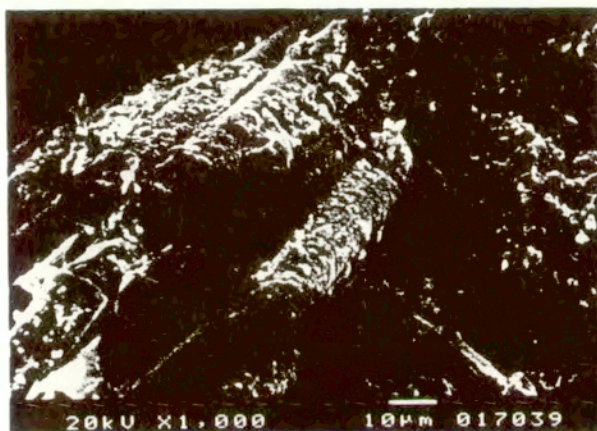
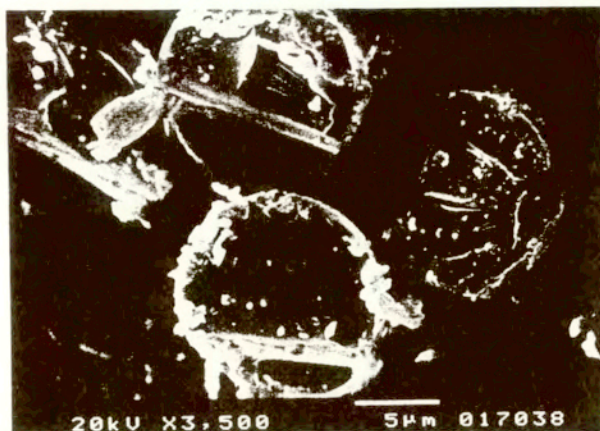
Spśród próbek GRC analizowanych w wieku 28 dni pokazano tylko jedną - próbkę z serii 74, tj. zawierającej diatomit zastępujący 30% cementu portlandzkiego "Chelmo" (Rys. 6.11). Zauważa się niewypełnione przestrzenie między włóknami elementarnymi. Wskazany strzałką produkt hydratacji to krystaliczna forma uwodnionego krzemianu wapniowego, który charakteryzował załączony wykres EDX. Wyraźną formę krystaliczną CSH, w odróżnieniu od poprzednio omówionych próbek, stwierdzono prawdopodobnie z powodu różnic stosowanego cementu.

Powyższe obserwacje dotyczące próbek wykonanych z cementów krajowych stanowią rozszerzenie wcześniejszych badań mikroskopowych przeprowadzonych przez autora w Centre de Recherche de Pont-à-Mousson we Francji, które dotyczyły próbek wykonanych metodą natryskową i zostały opisane w [6 24]-[6 26]. Dzięki tym obserwacjom stwierdzono istnienie trzech mechanizmów zniszczenia pasm włókien, tj. poprzez zrywanie, poprzez wywlekanie oraz zniszczenie mieszane, tzw. teleskopowe. Zniszczenie teleskopowe oznacza zrywanie włókien na brzegu pasma i wywlekanie włókien wewnątrz pasma. Potwierdzono także zależność występowania tych mechanizmów zniszczenia od czasu starzenia i modyfikacji matrycy. Wybrane mikrofotografie przedstawiono w Załączniku 4 na rys. Z4.7-8 wraz z opisem.

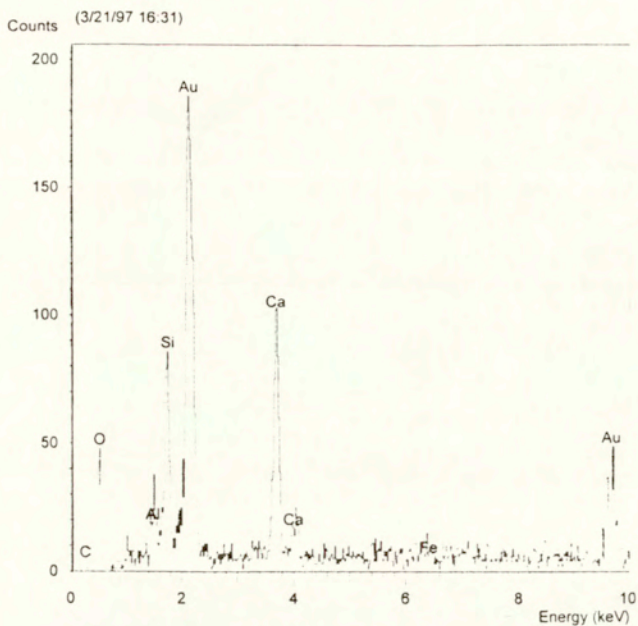
Porównanie wyników analizy SEM/EDX z wynikami analizy XRD wskazuje na brak wyraźnej strefy przejściowej między włóknami i zaczynem, wyróżniającej się podwyższoną zawartością portlandytu. Nie stwierdzono bowiem jednoznacznych różnic składu hydratów w funkcji odległości od powierzchni włókna. Stwierdzenie np. obecności portlandytu w otoczeniu włókien (np. próbka serii nr 40 - bez dodatków) wiązało się ze stwierdzeniem obecności portlandytu w masie zaczynu, tj. na podstawie dyfraktogramów, a także analizy termicznej. Warto tu wspomnieć o prawdopodobnym hamowaniu preferencyjnego wzrostu kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na powierzchni włókien szklanych z uwagi na stosowanie preparacji powierzchniowych włókien. Z uwagi na brak wyraźnej strefy przejściowej nieuzasadnione jest przypisywanie obserwowanych efektów starzenia GRC zmianom w wyodrębnionej fazie kontaktowej (por. [6 17]).



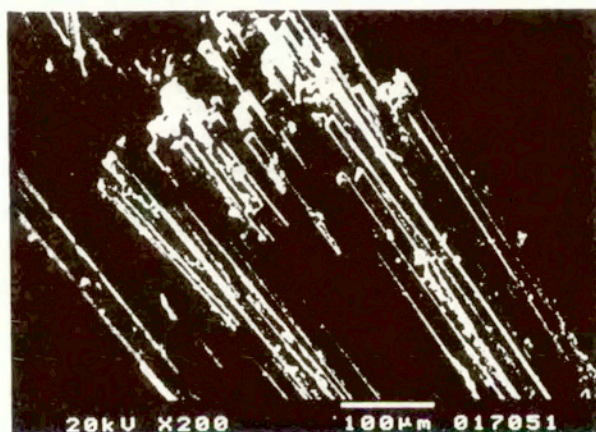
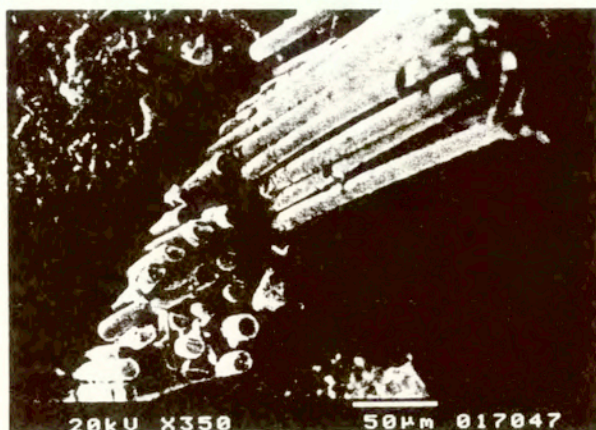
Rys. 6.4 Mikrofotografia przełomu próbki serii nr 41 (bez dodatków, po starzeniu) oraz spektrum EDX w miejscu wskazanym strzałką na fotografii (portlandyt)



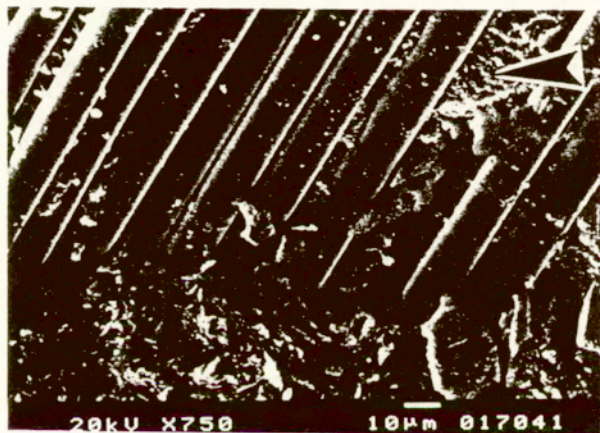
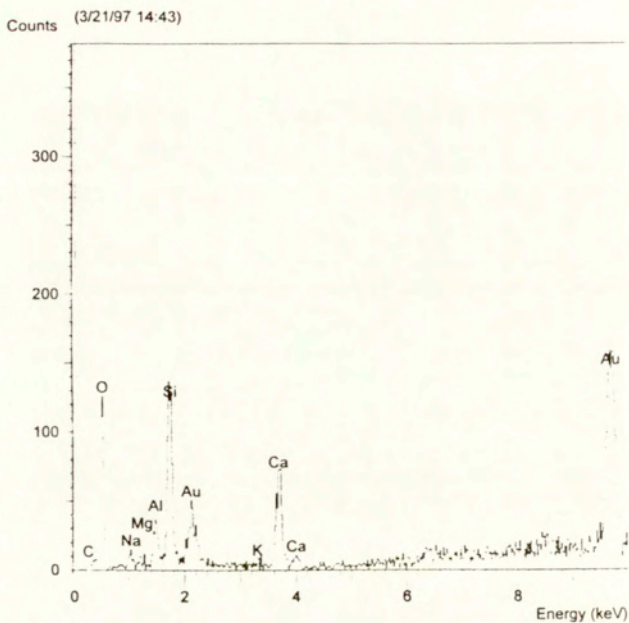
Rys. 6.5 Mikrofotografie przełomu próbki serii nr 41 (bez dodatków, po starzeniu); widoczny przełom włókien po ich zerwaniu oraz wypełnienie przestrzeni między włóknami



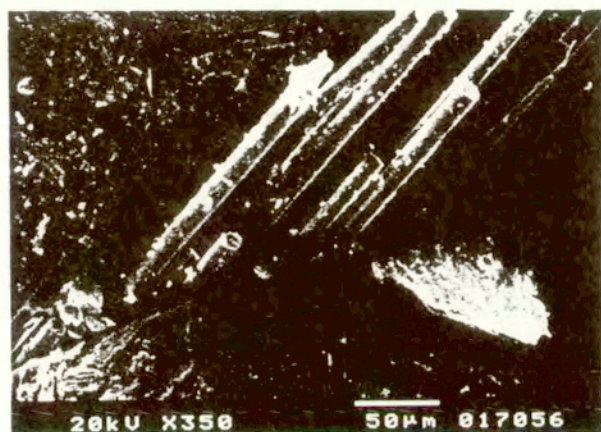
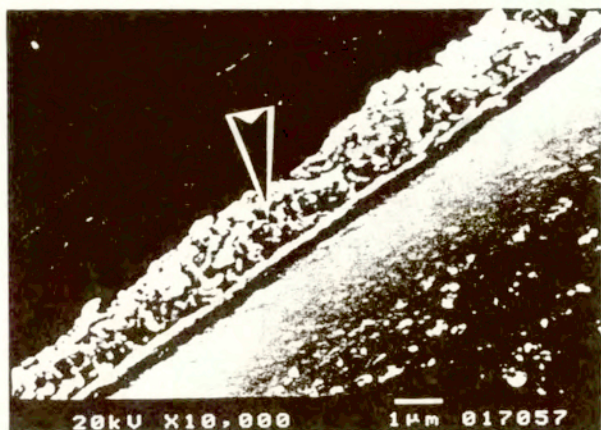
Rys. 6.6 Mikrofotografia przełomu próbki serii nr 46 (dodatek 40% metakaolinu, po starzeniu) oraz spektrum EDX w miejscu wskazanej strzałką (CSH - uwodniony krzemian wapnia)



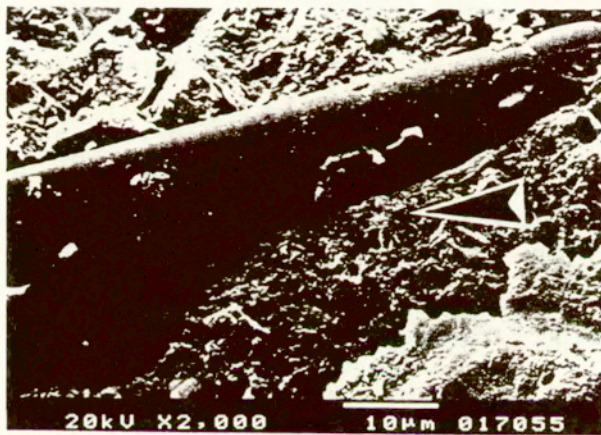
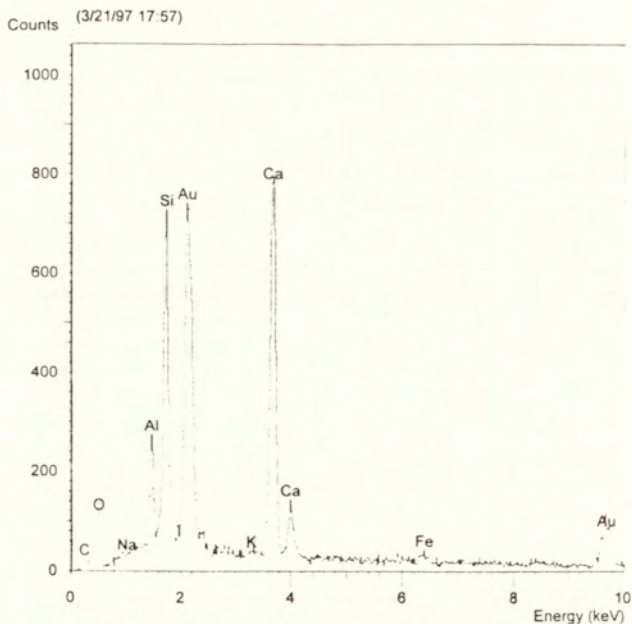
Rys. 6.7 Mikrofotografie przelomu próbki serii nr 46 (dodatek 40% metakaolinu, po starzeniu), widoczne zniszczenie teleskopowe (u góry) oraz wywlekanie pasma (u dołu)



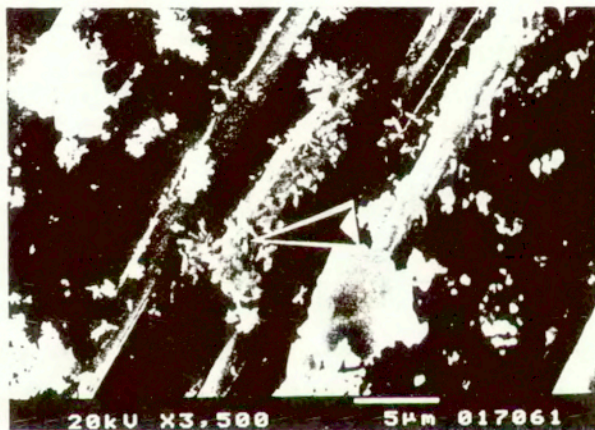
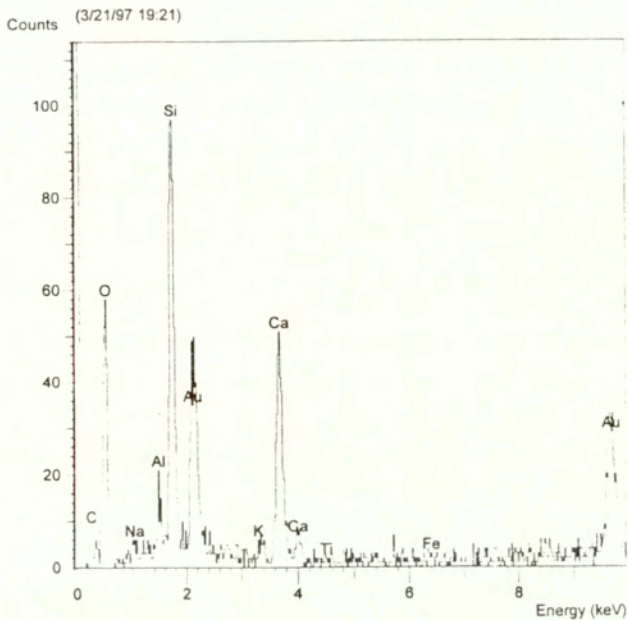
Rys. 6.8 Mikrofotografia przelomu próbki serii nr 49 (dodatek 20% metakaolinu i 30% diatomitu, po starzeniu) oraz spektrum EDX w miejscu wskazanym strzałką (CSH - uwodniony krzemian wapnia)



Rys. 6.9 Mikrofotografie przełomu próbki serii nr 28 (dodatek 20% metakaolinu i 30% diatomitu, po starzeniu); warstwa CSH przylegająca do włókna (u góry) oraz zniszczenie teleskopowe (u dołu)



Rys. 6.10 Mikrofotografia przełomu próbki serii nr 47 (dodatek 20% metakaolinu i 30% diatomitu, po starzeniu) oraz spektrum EDX w miejscu wskazanym strzałką (CSH - uwodniony krzemian wapnia)



Rys. 6.11 Mikrofotografia przełomu próbki serii nr 74 (dodatek 30% diatomitu, w wieku 28 dni) oraz spektrum EDX w miejscu wskazany strzałką (wyraźnie wykrystalizowana forma CSH)

Na podstawie omówionych wyników mikroskopowego badania struktury GRC można stwierdzić korelację między sposobem zniszczenia pasm włókien szklanych a składem i strukturą zaczynu w otoczeniu pasm włókien. Zaobserwowano, że mechanizm zniszczenia przez wywlekanie włókien bez ich zrywania wiąże się z brakiem portlandytu w otoczeniu włókien oraz z obecnością żelowej fazy CSH o stosunku $Ca/Si=1,2-1,3$ lub mniejszym. Mechanizm teleskopowego zniszczenia występuje natomiast przy obecności fazy CSH o stosunku Ca/Si wynoszącym ok. $1,7-1,8$. Na tym polega więc rola dodatku metakaolinu, a także w mniejszym stopniu diatomitu, wobec mniejszej aktywności pucolanowej tego dodatku.

Uwodnione krzemiany wapniowe tworzące fazę CSH o budowie żelowej stanowią jak wiadomo np. na podstawie [6.31] główny składnik zaczynu, nadający mu wytrzymałość mechaniczną. Wiadomo też, że faza CSH o ogólnym wzorze $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, wykazuje zmienny stosunek molowy C/S, który wiąże się z zmianami morfologii tej fazy. Według spostrzeżeń Bentura, cytowanych w monografii Kurdowskiego, str. 168 [6.30], kohezja fazy CSH jest malejącą funkcją stosunku C/S. Podany został następujący wzór empiryczny:

$$\text{kohezja} = 522 - 203 \text{ C/S} \quad [\text{MPa}],$$

który sugeruje silną zależność od stosunku molowego C/S. Wspomniane już efekty dodatków metakaolinu i diatomitu można więc wyjaśnić odwołując się do zmian kohezji zaczynu w otoczeniu włókien szklanych. Pozytywny wpływ braku portlandytu w otoczeniu włókien można natomiast wtłumaczyć brakiem koncentratorów naprężeń wokół włókien szklanych.

O korzystnym wpływie metakaolinu i diatomitu na strukturę cementowych matryc GRC można dodatkowo wnioskować na podstawie znanych zjawisk, które nie były przedmiotem szczegółowych badań autora. Dotyczy to na przykład obniżenie pH wody w porach zaczynu poprzez zastąpienie części cementu dodatkami pucolanowymi, które może przyczynić się do zmniejszenia zagrożenia korozją alkaliczną szkła. Jak podano w pracy [6.32], zastąpienie 20% cementu metakaolinem wywołało zmniejszenie pH w roztworach porowych o około 0,4, tzn. z poziomu pH 13,5 do 13,1 w przypadku cementu niskoalkalicznego oraz z poziomu 14,0 do 13,5 w przypadku cementu o wysokiej zawartości alkaliów. Podobne efekty zmniejszania pH zaobserwowano w badaniach opianych w niedawno opublikowanej pracy [6.33]. Oznacza to dualizm oddziaływania dodatków pucolanowych, który należy rozumieć w kontekście trwałości GRC jako jednoczesny wpływ na oba mechanizmy starzenia.

6.3 Podsumowanie i wnioski

W wyniku stosowania dodatków metakaolinu i diatomitu w zaczynach i zaprawach odpowiadających

matrycom kompozytów GRC po starzeniu na podstawie analizy dyfraktometrycznej stwierdzono jednakowe podstawowe związki chemiczne, z tym, że w przypadku zapraw interpretację utrudniały refleksy kwarcu przesłaniające obecność innych związków. W wyniku dodatku metakaolinu i diatomitu w matrycy z zaprawy cementowej radykalnie zmniejszyła się zawartość portlandytu, przy czym efektywność metakaolinu przewyższała pod tym względem efektywność diatomitu, orientacyjny wskaźnik efektywności określony jako suma zliczeń refleksów portlandytu w stosunku do próbki bez dodatków wynosił odpowiednio 3,6 oraz 2,7.

Podstawowe krystaliczne związki chemiczne występujące w próbkach zaczynów były następujące: uwodniony krzemian wapniowy CSH, portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$, faza ferrytowa C_4AF , uwodniony gehlenit C_2ASH_4 , C_3AH_{13} , monosiarczan $\text{C}_3\text{A}\text{SH}_2$, oraz niehydratyzowane części alitu C_3S i belitu C_2S . Już 20%-owy dodatek metakaolinu wywołał radykalne zmniejszenie intensywności refleksów charakterystycznych dla portlandytu. Przy dalszym wzroście zawartości metakaolinu stwierdzono prawie zupełny zanik refleksów portlandytu. Obecność fazy uwodnionego gehlenitu oraz monosiarczanu stwierdzono przy najwyższych zawartościach metakaolinu. Spostrzeżenia odnośnie obecności portlandytu były zbieżne z wynikami analizy termicznej. Wątpliwości budzi natomiast stwierdzenie obecności ettryngitu, bowiem ettryngit nie jest fazą stabilną i nie obserwuje się go przy przedłużonej hydratacji.

Wszystkie próbki były badane po okresie hydratacji określonej warunkami przyspieszonego starzenia (84 dni w wodzie o temperaturze 50°C), natomiast do badań mikroskopowych wykorzystano także próbki w wieku 28 dni. Na podstawie obserwacji w mikroskopie skaningowym z mikrosondą rentgenowską stwierdzono, że w obszarach zaczynu otaczającego włókna w próbkach bez dodatków występowały produkty hydratacji zbudowane głównie z portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dobrze wykrystalizowaną formę portlandytu (struktura blaszkowa, przekrój pseudoheksagonalny) stwierdzono w porach zaczynu, na ogół jednak, z uwagi na małą porowatość zaczynu, dobrze wykrystalizowane formy portlandytu były rzadko dostrzegalne, natomiast ich identyfikację umożliwiała analiza EDX. W tym przypadku stwierdzono wystąpienie mechanizmu zniszczenia pasm włókien przez zerwanie.

Nie stwierdzono istotnego wpływu dodatku emulsji akrylowej w ilości 7,2% na zmianę struktury hydratów w otoczeniu włókien.

Przy zawartości metakaolinu równej 40%, stwierdzono brak zrywania włókien, zniszczenie nastąpiło wskutek wywleknięcia włókien z matrycy. Analiza EDX zaczynu w otoczeniu włókien wykazała istnienie fazy CSH - uwodnionych krzemianów wapniowych o niskim stopniu wykrystalizowania.

W próbkach o zawartości 30% diatomitu stwierdzono zniszczenie pasm włókien poprzez zerwanie, chociaż na podstawie analizy rentgenowskiej w otoczeniu włókien stwierdzono obecność CSH, z tym że o większym stosunku Ca/Si oraz o mniejszej zawartości związków glinu niż w przypadku dodatku metakaolinu. Nie stwierdzono obecności portlandytu.

Zaobserwowano korelację sposobu zniszczenia pasm włókien i składu zaczynu cementowego w otoczeniu włókien na podstawie badań mikroskopowych przy użyciu mikroskopu skaningowego wyposażonego w mikrosondę rentgenowską.

W próbkach bez dodatków stwierdzono występowanie rys w miejscach zubożonych w krzem. Stwierdzono zniszczenie włókien w pasmach poprzez zrywanie, przy czym przestrzenie między włóknami elementarnymi były wypełnione produktami hydratacji.

W próbkach zawierających 40% metakaolinu potwierdzono obecność fazy CSH - uwodniony krzemian wapnia, również w postaci płytek nie-masywnych, lecz płaskich. Zauważono mechanizm zniszczenia pasm włókien poprzez wywlekanie z matrycy oraz zniszczenie teleskopowe, polegające na zerwaniu włókien na brzegu pasma i wywlekaniu włókien w środku pasma. Nie stwierdzono wypełnienia przestrzeni między włóknami elementarnymi.

W próbkach zawierających dodatek 20% metakaolinu i 30% diatomitu stwierdzono także obecność CSH. Pasma włókien były wywlekane, a nie zrywane. Powyższe spostrzeżenia w odniesieniu do próbki z włóknami NEG potwierdziły się w próbkach z włóknami CemFil. Zauważono zniszczenie pasm włókien w formie teleskopowej i przez wywlekanie. Nie stwierdzono portlandytu ani faz krzemianowych wzbogaconych w wapno. Na powierzchni włókien szklanych cyrkonowych nie stwierdzono śladów korozji.

Porównanie wyników analizy SEM/EDX z wynikami analizy XRD wskazuje na brak istnienia wyraźnej strefy przejściowej między włóknami i zaczynem, wyróżniającej się podwyższoną zawartością portlandytu. Nie stwierdzono bowiem jednoznacznych różnic składu hydratów w funkcji odległości od powierzchni włókna. Stwierdzenie np. obecności portlandytu w otoczeniu włókien wiązało się ze stwierdzeniem obecności portlandytu w masie zaczynu, tj. na podstawie dyfraktogramów, a także analizy termicznej. Z uwagi na brak wyraźnej strefy przejściowej nieuzasadnione jest przypisywanie obserwowanych efektów starzenia GRC zmianom w wyodrębnionej fazie kontaktowej.

Wnioski

Z powyższego podsumowania wypływa wniosek, że wyniki mikroskopowego badania struktury GRC wskazują występowanie korelacji sposobu zniszczenia pasm włókien szklanych i struktury zaczynu w otoczeniu pasm włókien. Mechanizm zniszczenia poprzez wywlekanie włókien bez ich zrywania wiązał

się z brakiem portlandytu w otoczeniu włókien oraz z obecnością żelowej fazy CSH o stosunku Ca/Si=1,2÷1,3 lub mniejszym. Mechanizm teleskopowego zniszczenia wiązał się natomiast z obecnością fazy CSH o stosunku Ca/Si wynoszącym ok. 1,7÷1,8. Na tym polega więc rola dodatku metakaolinu, a także diatomitu, z tym że w mniejszym stopniu, odpowiadającym mniejszej aktywności pucolanowej tego dodatku. Zaobserwowane efekty dodatków metakaolinu i diatomitu można wyjaśnić odwołując się do zmian kohezji zaczynu w otoczeniu włókien szklanych. Pozytywny wpływ braku portlandytu w otoczeniu włókien można natomiast wytłumaczyć brakiem koncentratorów naprężeń wokół włókien szklanych.

6.4 Publikacje cytowane

- 6.1 Proctor, B. A., Glass - current issues, Proc. NATO Advanced Study Institute, April 1984, edited by A.F. Wright and J. Dupuy, Martinus Nijhof, 1985, 524-550.
- 6.2 Larner, L.J., Speakman, K., Majumdar, A.J., Chemical interactions between glass fibres and cement, Journal of Non-Crystalline Solids, 20, 1, 1976, 43-74.
- 6.3 Adams, P.B., Glass corrosion, Journal of Non-Crystalline Solids, 67, 4, 1984, 193-205.
- 6.4 Yilmaz, V.T., Lachowski, E.E., Glasser, F.P., Chemical and microstructural changes at alkali-resistant glass fiber-cement interfaces. Jour. of Amer. Ceramic Society, Vol. 74, No 12, 1991, 3054-60.
- 6.5 West, J.M., Majumdar, A.J., Strength of glass fibres in cement environments, Journal of Materials Science Letters, 1, 1982, 214-216.
- 6.6 TU Berlin Report "Strength retention of Zongyan alkali resistant glass fibre by strand-in-cement test (SIC)", Technische Universität Berlin, FB 9. Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, Institut für Bauingenieurwesen, Berlin, 1996, 4s.
- 6.7 Glassfibre Reinforced Cement Association, "GRCA method of test for strength retention of glassfibre in cements and mortars", GRCA, S 0104/0184, 1984.
- 6.8 Nippon Electric Glass, Test procedure to measure ZrO₂ content of AR-glass fiber, materiały informacyjne niepublikowane, 02.10.1997.
- 6.9 Chakarabarty, K., Das, D., Basu, S., Paul, A., Corrosion behaviour of ZrO₂-containing glass in aqueous acid and alkaline media and in hydrating cement paste, Int. Journal of Cement Composites, 1, 3, 1979, 103-109.
- 6.10 Tuszyński, W. (kier. zespołu), Udoskonalenie metody pomiaru odporności chemicznej na działanie alkaliu szkieł należących do I klasy odporności, Praca Naukowo-Badawcza Nr NS-2, opracowanie

- 6.11 Hayashi, M., Sato, S., Fujii, H., Some ways to improve durability of GRFC, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, ed. S.Diamond, PCI, Chicago, 1985, 270-284.
- 6.12 Fyles, K., Litherland, K.L., Proctor, B.A., The effect of glass fibre compositions on the strength retention in GRC, Proc. RILEM Symposium FRC 86, edited by R.N.Swamy, R.L.Wagstaffe and D.R.Oakley, Sheffield, 1986, Vol.2, 103-106.
- 6.13 Mills, R.H., Age-embrittlement of glass-reinforced concrete containing blastfurnace slag, Cement and Concrete Research, Vol.11, 1981, 421-428.
- 6.14 Boucekouk, M., Debicki, G., Clastres, P., Concrete reinforcement with glass fibres coated with thermoplastics, Textile Composites in Building Construction 92, ed. P.Hamelin and G.Verchery, Pluralis, 1992, Part 1, 37-46.
- 6.15 Diamond, S., Bentur, A., On the cracking in concrete and fiber-reinforced cements, NATO Advanced Research Workshop "Application of Fracture Mechanics to Cementitious Composites", ed. S.P.Shah, Northwestern University, 1984.
- 6.16 Bentur, A., Mechanisms of potential embrittlement and strength loss of glass fiber reinforced cement composites, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, ed. S.Diamond, PCI, Chicago, 1985, 109-123.
- 6.17 Diamond, S., Huang, J., The interfacial transition zone: reality or myth? RILEM 2nd International Conference on The Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites, A.Katz, A.Bentur and G.Arliguie (Eds.), NBRI Technion, Haifa, 1998, 1-40.
- 6.18 Kelly, A., Strong Solids, Clarendon Press, Oxford, 1973, 285p.
- 6.19 Aveston, J., Mercer, R.A., Sillwood, J.M., Fibre reinforced cements - scientific foundations for specifications, Composites - Standards, Testing and Design, National Physical Laboratory Conference, April 1974, Teddington, England, 93-103.
- 6.20 Stucke, M.S., Majumdar, A.J., Microstructure of glass fibre reinforced cement composites, Journal of Materials Science, 11, 1976, 1019-30.
- 6.21 Kumar, A., Roy, D.M., Microstructure of glass fiber/cement paste interface in admixture blended portland cement pastes, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, ed. S.Diamond, PCI, Chicago, 1985, 147-157.
- 6.22 Murat, M., Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite, Cement and Concrete Research, Vol.13, 1983, 259-266.
- 6.23 Ambroise, J., Maximilien, S., Pera, J., Properties of metakaolin blended cements, Advanced

- 6.24 Glinicki, M.A., Impact tests on glass fibre reinforced cement plates. Research Report, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Saint Etienne, France, 1992., p.162.
- 6.25 Glinicki, M.A., Vautrin, A., Soukatchoff, P., Wytrzymałość na uderzenie wysokowartościowych kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, XL Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1994, Tom VI, 43-50.
- 6.26 Glinicki, M.A., Soukatchoff, P., Vautrin, A., Impact behaviour of matrix-modified GRC composites. in: Brittle Matrix Composites 4, eds. A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall, Woodhead Publ./Inst Econ Edu., Cambridge and Warsaw, 1994, 370-380.
- 6.27 Taylor, H.F.W., Studies of the chemistry and microstructure of cement pastes, Proc. Brit. Ceram., Vol.35, 1984, 65-82.
- 6.28 Diamond, S., The microstructure of cement paste in concrete, VIII Intern. Congress Chem. Cem., Rio de Janeiro, 1986, Vol 1, 113-121.
- 6.29 Lea, F.M., The chemistry of cement and concrete, Edward Arnold Publ., London, 1956, 637s.
- 6.30 Kurdowski, W., Chemia cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991, 479s.
- 6.31 Osiecka, E., Wybrane zagadnienia z technologii mineralnych kompozytów budowlanych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1996, 182s.
- 6.32 Kostuch, J.A., Walters, V., Jones, T.R., High performance concretes incorporating metakaolin: a review, in: "Concrete 2000", edited by R.K.Dhir and M.R.Jones, E&FN Spon, London 1993, Vol.2, 1798-1811.
- 6.33 Coleman, N.J., Page, C.L., Aspects of pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.1, 1997, 147-154.

7. Analiza współpracy włókien z matrycą

7.1 Stan wiedzy

Współpraca między włóknami zbrojącymi i matrycą cementową, dzięki której możliwe jest przenoszenie obciążeń i deformacji przez kompozyt, stanowi podstawową właściwość rozpatrywanych kompozytów, obok fizycznych i chemicznych właściwości obu faz. Natura tej współpracy była przedmiotem licznych prac badawczych, obejmujących jednakże głównie włókna stalowe, w przypadku których modele teoretyczne doczekały się najpełniejszej weryfikacji. Współdziałanie włókien z matrycą cementową zachodzi wskutek zjawisk chemicznych, fizycznych i mechanicznych, które grupuje się wspólnie pod nazwą zjawisk przyczepności. Według pracy [7.1] można odróżnić zjawiska adhezji między materiałem włókna i matrycy, kohezji w materiale matrycy oraz zjawisko tarcia, które może wystąpić po odspojeniu włókna od matrycy. Odspojenie odpowiada zerwaniu sprężystych wiązań w strefie kontaktu włókien z matrycą i pojawieniu się nieciągłości ośrodka w tej strefie (tzw. rysy odspojeniowej). Na podstawie opracowań przeglądowych [7.2]-[7.4] można wyodrębnić następujące główne czynniki decydujące o efektywności współpracy włókien z matrycą cementową:

- skład i struktura matrycy,
- stan matrycy: niezarysowany bądź zarysowany,
- kształt i wymiary włókien, ilość włókien,
- właściwości fizyczne i chemiczne powierzchni włókien,
- stosunek modułów sprężystości i współczynników Poissona włókien i matrycy,
- uporządkowanie włókien w przestrzeni: liniowe (1D), płaskie (2D), przestrzenne (3D), pośrednie,
- prędkość przemieszczeń włókien względem matrycy,
- stałość postaci i rozmiarów włókien w matrycy.

Z uwagi na interakcję powyższych czynników, badania doświadczalne i modele teoretyczne obejmują współpracę włókien z matrycą cementową tylko w ograniczonym zakresie.

Badania doświadczalne przyczepności, prowadzone najczęściej metodą wyciągania włókien stalowych z matrycy (*ang. pull-out*) dostarczają podstawowych informacji w formie wykresów siły wyciągającej w funkcji przemieszczenia obciążonego końca włókna. Na podstawie tych wykresów interpretuje się przebieg procesu odspajania i następnie wyciągania włókien, z uwzględnieniem roli, jaką spełniają przyczepność fizyko-chemiczna i tarcie [7.5], [7.6]. Z pomiarów uzyskuje się bezpośrednio dwie istotne wartości umownych naprężeń stycznych w strefie kontaktu włókien z matrycą:

- τ_m wartość największą, tzw. maksymalne naprężenie przyczepności lub po prostu przyczepność (*ang.*

bond strength)

$$\tau_m = \frac{F_m}{2 \pi r_f l_z} \quad (7.1)$$

gdzie F_m oznacza maksymalne obciążenie włókna, r_f - promień włókna, l_z - długość zakotwienia włókna w matrycy,

- τ_f wartość odpowiadającą wyłącznemu działaniu sił tarcia między włóknem i matrycą, określaną wg analogicznego wzoru do (7.1) przy zastosowaniu wartości obciążenia na końcowym, płaskim odcinku wykresu przyczepności

Interpretacja wyników badań na podstawie wartości τ_m i τ_f , oznacza przyjęcie założenia o równomiernym rozkładzie naprężeń przyczepności i tarcia wzdłuż włókna.

Zagadnienia przyczepności włókien szklanych do matryc cementowych były przedmiotem nielicznych prac doświadczalnych prowadzonych na ogół metodą wyciągania. Badania DeVekey i Majumdar [7.7] dotyczyły wyciągania włókien o średnicy 1 mm ze szkła o różnym składzie, również ze szkła cyrkonowego. Uzyskano wartości naprężeń przyczepności τ_m , sięgające 9,25 MPa. Również Laws [7.8] stosowała metodę "pull-out", z tym że nie w odniesieniu do pojedynczych włókien szklanych, lecz do pasm rowingu. Interpretację badań przedstawiono na podstawie średnich naprężeń przyczepności pasma włókien do matrycy τ_m^* , określonej wzorem:

$$\tau_m^* = \frac{F_m}{n p l_z} \quad (7.2)$$

gdzie F_m oznacza maksymalną siłę wyciągającą, n oznacza liczbę pasm włókien, natomiast p oznacza obwód pasma włókien. Przy założeniu, że obwód pasma wynosi 2,8mm wydedukowano wartości τ_m^* w granicach 0,67 do 2,3 MPa. Przy interpretacji wyników badań Bartosa [7.9] odwołano się do koncepcji obwodu pasma włókien szklanych, przyjmując wszakże $p = \text{const}$ i posługując się wielkościami $q_e = \tau_m \cdot p$ oraz $q_f = \tau_f \cdot p$, czyli wartościami siły wyciągającej na jednostkę długości strefy kontaktu. Pomimo tych uproszczeń na podstawie q_e i q_f udało się przeprowadzić analizę porównawczą wyników przyczepności włókien ustawionych pod różnymi kątami do kierunku wyciągania. Stwierdzono, że maksymalne siły przyczepności były znacznie mniejsze niż w przypadku pasm włókien wyciąganych wzdłuż ich osi. W odróżnieniu od włókien stalowych, stwierdzono brak występowania zjawiska przeginania włókien wyciąganych ukośnie. Innym sposobem określenia przyczepności włókien szklanych posłużyli się Oakley i Proctor [7.10], obliczając przyczepność na podstawie rozstawu rys (ang. crack spacing) w próbkach z kompozytów wykonanych w technologii natryskiwania i odpowietrzania. Obliczone wartości τ_m wynosiły około 1 MPa lub mniej, a więc wyniki badań są w tym

zakresie dość rozbieżne.

Podsumowując obserwacje doświadczalne stwierdzić należy brak wyników badań przyczepności elementarnych włókien szklanych. Jest to rezultatem dużych trudności technicznych realizacji badań wyciągania włókien o średnicach około kilkunastu mikrometrów. Właściwe określenie przyczepności włókien szklanych do matrycy cementowej wymaga bowiem jednoznacznego określenia powierzchni kontaktu. Obwód pasma włókien nie jest dobrze zdefiniowany i stąd trudności interpretacji i rozbieżności wyników wyciągania pasm włókien. Poprzez uśrednienie naprężeń przyczepności w paśmie nie można analizować wpływu składu matrycy na przyczepność włókien szklanych. Ani wpływ składu matrycy, ani wpływ starzenia na przyczepność włókien szklanych nie zostały dostatecznie poznane. W konsekwencji należy poddać rewizji pojęcie tzw. krytycznej długości włókien oraz koncepcje charakteryzowania współpracy włókien z matrycą cementową, stosowane z dobrym skutkiem do włókien stalowych.

Jak dotąd nie powstał teoretyczny opis zjawisk przyczepności włókien do matrycy cementowej, obejmujący specyfikę włókien szklanych w postaci pasm. Ogólny przegląd modeli teoretycznych współpracy włókien z kruchą matrycą zawierają wspomniane już prace [7.1]- [7.4]. Aby ułatwić uzyskanie analitycznego rozwiązania problemu współpracy włókien z matrycą powszechnie przyjmuje się sprowadzenie zagadnienia do zadania jednowymiarowego poprzez pominięcie przemieszczeń radialnych czyli normalnych do powierzchni kontaktu [7.11], [7.12]. Pomiędzy matrycą i włóknem istnieją wówczas tylko oddziaływania w postaci naprężeń stycznych do powierzchni kontaktu. Znakomita większość koncepcji teoretycznych była weryfikowana przez porównanie z wynikami wyciągania prętów lub włókien, natomiast nieliczne rozwiązania odnosiły się do wyników badań doświadczalnych wypychania włókien (*ang. push-out*) o średnicach rzędu kilkunastu mikrometrów. W odniesieniu do matryc cementowych takich badań w ogóle brak. Wyniki badań kompozytów o matrycach ceramicznych czy metalowych dobrze opisuje model Marshalla i Olivera [7.13], pomimo przyjęcia znacznych uproszczeń, tj. pominięcia rozszerzania włókien wskutek efektu Poissona czy naprężeń residualnych we włóknach. Przyjmując liniowy rozkład naprężeń osiowych we włóknie, stałe naprężenia tarciove po odspojeniu oraz obliczając zasięg rysy odspojeniowej na podstawie bilansu energii przy wzroście rysy, otrzymuje się następujący wzór na przemieszczenie obciążonego końca włókna u :

$$u = \frac{F^2}{4 \pi^2 r_f^3 \tau E_f} - \frac{2 \Gamma_f}{\tau} \quad (7.3)$$

gdzie F oznacza obciążenie włókna, r_f - promień włókna, E_f - moduł Younga włókna, Γ oraz τ są nowymi stałymi materiałowymi charakteryzującymi strefę kontaktu włókien z matrycą. $2\Gamma_1$ - energia powierzchniową pęknięcia (odspojenia) na jednostkę powierzchni kontaktu przy ścinaniu (pęknięcie wg modelu II, and. mode II fracture), τ - naprężenie tarciove między włóknem i matrycą. Model Marshalla i Olivera przewiduje liniową zależność między kwadratem obciążenia włókna (F^2) i przemieszczeniem obciążonego końca włókna. Wartości τ i Γ_1 można odczytać z wykresów F^2 w funkcji przemieszczenia u . Warto zwrócić uwagę, że pominięcie efektów Poissona prowadzi do identycznej interpretacji wyników badań wypychania włókien i wyciągania włókien z matrycy.

W nowszych publikacjach przedstawiono bardziej ściśle sposoby modelowania współpracy włókien z kruchą matrycą, obejmujące następujące cztery zjawiska:

- rozszerzenie lub zwężenie poprzeczne włókien wskutek efektu Poissona, [7.14] - [7.17],
- istnienie naprężeń residualnych we włóknach, tzn. obecnych przed rozpoczęciem procesu wypychania włókien, [7.15], [7.16], [7.17], wynikających z różnic odkształcalności termicznej włókien i matrycy lub ze skurczu matrycy,
- zmienność sił tarcia w zależności od siły docisku między włóknem i matrycą wg modelu Coulomba, [7.14], [7.15], [7.16], [7.17],
- dodatkowy docisk włókna do matrycy, wywołany geometryczną nierównością powierzchni włókna, [7.16], [7.17]. Bardziej szczegółową analizę efektów nierówności powierzchni kontaktu przedstawiono w pracy [7.18] na podstawie modelu [7.19], uwzględniającego dylatację na skutek oddziaływania powierzchni kontaktowych.

Wybór stosownego opisu teoretycznego do kompozytów cementowych z włóknami szklanymi wymaga oceny istotności wymienionych czterech zjawisk. W kompozytach o matrycach ceramicznych istotne znaczenie przypisuje się naprężeniom residualnym powstałym wskutek chłodzenia, co wynika ze specyfiki wytwarzania kompozytów w wysokich temperaturach. W przypadku kompozytów o matrycach cementowych źródłem naprężeń residualnych mogą być zjawiska skurczu. Aby określić istotność wymienionych zjawisk w rozpatrywanej klasie kompozytów trzeba odwołać się do jednego z podanych sposobów opisu teoretycznego i porównać wyniki analizy z opisem według zależności (7.3). Na podstawie [7.16] można podać następującą zależność między przemieszczeniem obciążonego końca włókna u i obciążeniem włókna F :

$$u = \frac{1 - 2 \nu_f k}{2 \mu k \pi r_f E_f} \cdot [F - F_d - F_r + (F^* - F_r) \cdot \ln \left(\frac{F^* - F}{F^* - F_d - F_r} \right)] \quad (7.4)$$

gdzie μ oznacza współczynnik tarcia między włóknem i matrycą, k - jest bezwymiarowym parametrem

uzależnionym od stałych sprężystych:

$$k = \frac{E_m v_f}{E_f (1+v_m) + E_m (1-v_f)} \quad (7.5)$$

tu E - moduł Younga, v - współczynnik Poissona. Wskaźniki m i f oznaczają odpowiednie wartości w przypadku matrycy i włókien. W powyższej nieliniowej zależności między u i F występują trzy wielkości mające wymiar siły, tzn:

1) F_d - wartość krytyczna osiowego obciążenia włókna przy wierzchołku rysy odspojeniowej, niezbędna do wywołania wzrostu tej rysy, bezpośrednio związana z krytyczną wartością energii pęknięcia styrefy kontaktu G_i według wzoru:

$$G_i = \frac{(1 - 2 v_f k) F_d^2}{4 \pi^2 r_f^3 E_f} \quad (7.6)$$

2) F_r - wartość residualnej siły osiowej we włóknie powstałej wskutek różnej rozszerzalności termicznej włókien i matrycy, przypuszczalnie również wskutek skurczu matrycy,

3) F^* - parametr uzależniony od efektywnych naprężeń radialnych we włóknie σ_n^{eff} wg wzoru:

$$F^* = - \frac{\sigma_n^{eff} \pi r_f^2}{k} \quad (7.7)$$

natomiast naprężenia radialne we włóknie określa suma naprężeń residualnych σ_n powstałych wskutek różnej rozszerzalności termicznej włókien i matrycy, ewentualnie wskutek skurczu matrycy podczas twardnienia i naprężeń radialnych wywołanych nierównościami powierzchni włókna według następującego wzoru:

$$\sigma_n^{eff} = \sigma_n + \left[\frac{k E_f}{v_f} \right] \left(\frac{A}{r_f} \right) \quad (7.8)$$

gdzie A oznacza średnią amplitudę nierówności powierzchni włókna.

Przy sformułowaniu powyższego wzoru autorzy pracy [7.16] założyli, że nierówności powierzchni mają charakter periodyczny. Uwzględnienie oddziaływania nierówności w postaci stałego członu dodatkowego ciśnienia normalnego do powierzchni kontaktu jest uzasadnione, gdy względne przemieszczenia na powierzchni kontaktu są duże [7.19]. A zatem stosowanie zależności (7.4) do interpretacji badań przyczepności włókien szklanych do matrycy cementowej wymaga określenia 4 wielkości, z których dwa mają charakter stałych materiałowych μ oraz G_i , natomiast F^* i F_r uzależnione są od naprężeń residualnych oraz nierówności powierzchni kontaktu. Wartości wymienionych parametrów można obliczyć dopasowując zależność (7.4) do doświadczalnie uzyskanych wykresów

obciążenia F w funkcji przemieszczenia końca włókna u. Adekwatność przyjętego sposobu interpretacji została oceniona w dalszej części pracy, w zestawieniu z interpretacją według modelu uproszczonego, tj. wg zależności (7.3).

7.2 Zakres badań współpracy włókien z matrycą

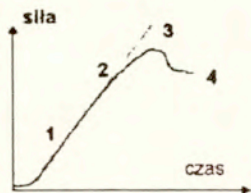
7.2.1 Metodyka badań "push-out"

Ponieważ współdziałanie włókien szklanych z matrycami cementowymi nie jest dostatecznie poznane, podjęto badania wykorzystujące metodę "push-out", stosowaną dotychczas tylko w paru laboratoriach na świecie w odniesieniu do kompozytów o matrycach metalowych i ceramicznych. Analizę współpracy włókien ze szkła cyrkonowego z matrycą cementową, wyrażanej pojęciem przyczepności, podjęto w zakresie stanów krytycznych, tzn. w zakresie jej zniszczenia. W ten sposób poszukuje się bowiem wyjaśnienia opisanego w poprzednich rozdziałach wpływu składu i starzenia kompozytów z włóknami szklanymi na procesy pękania i zniszczenia.

W celu określenia wpływu modyfikacji składu kompozytów cementowych oraz starzenia na właściwości mechaniczne strefy kontaktu włókien szklanych z matrycą zostały wykonane badania wypychania włókien z matrycy (*ang. push-out*), przeprowadzone przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego. W odróżnieniu od znanej metody badań wyciągania włókien (*ang. pull-out*), badanie "push-out" jest zupełnie nową techniką eksperymentalną w odniesieniu do tych rodzajów kompozytów, stosowaną w skali "mikro", tj. w odniesieniu do włókien elementarnych przy wykorzystaniu mikroskopii skaningowej.

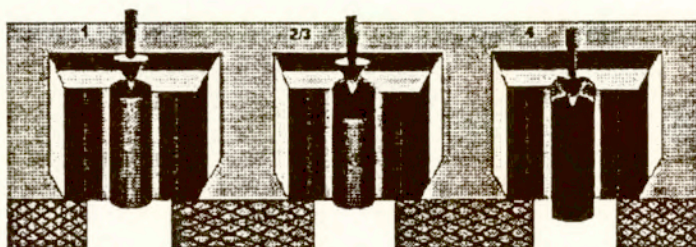
Badanie "push-out" wymaga przygotowania cienkiej, wypolerowanej próbki kompozytu, w której kierunek badanych włókien jest prostopadły do powierzchni próbki. Obciążanie pojedynczych włókien (ich wypychanie) odbywa się przy stałej prędkości przemieszczenia, rzędu ułamka $\mu\text{m/s}$, i jednoczesnej cyfrowej rejestracji wielkości obciążenia i przemieszczenia włókna. Na rys. 7.1 pokazano schemat obciążania w badaniu "push-out" oraz schemat interpretacji wyników pomiarów. Ustawienie ostrza popychacza na włóknie, obserwacje procesu wypychania i rejestrację obrazu ewentualnych zniszczeń przeprowadza się przy użyciu mikroskopu skaningowego.

Zakres przeprowadzonych badań objął kompozyty o matrycach cementowych o rozmaitych składach. Pasma włókien szklanych cyrkonowych NEG układano w formach o wysokości 15mm, równoście w środku wysokości, przy czym zapewnienie prostopadłości kierunku włókien do ścianek bocznych uzyskano przewlekając włókna przez wytrasowane otwory. Po ułożeniu pasm włókien, formy



Interpretacja wyników:

1. pełna współpraca włókien z matrycą
2. początek odspojenia w strefie kontaktu
3. pełne odspojenie włókna od matrycy
4. tarcie włókna wypychanego z matrycy



Rys. 7.1 Schemat badania "push-out" - wypychania włókien o średnicach ok. 15 μm z matrycy cementowej

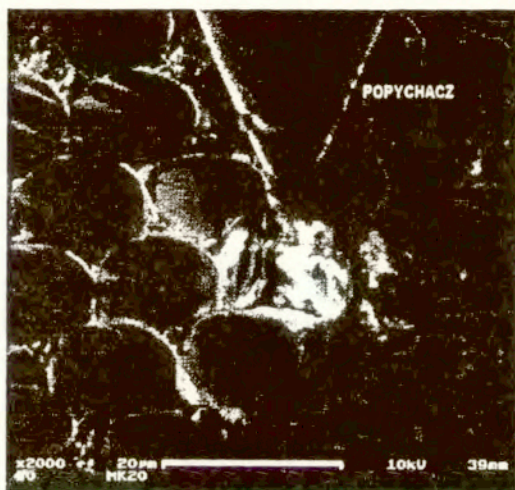
wypełniano zaprawą lub zaczynem cementowym. Po rozformowaniu, elementy próbne poddano pielęgnacji przez 28 dni w sposób identyczny, jak w przypadku próbek zginanych. Jak poprzednio, część wykonanych elementów próbnych poddano przyspieszonemu starzeniu w wodzie w temperaturze 50°C przez 84 dni. Badaniom "push-out" poddano więc próbki w wieku 28 dni oraz próbki po przyspieszonym starzeniu symulującym naturalne starzenie w ciągu około 30 lat.

Przygotowanie próbek do badań polegało na wycięciu plasterków o grubości ok. 600 μm , prostopadle do kierunku włókien. Precyzyjne cięcie wykonano drutem diamentowym przy użyciu piły Well (drut o średnicy 220 μm , posypka diamentowa 40 μm), uzyskując próbkę o grubości około 1000 μm . Do uzyskania żądanej grubości próbki polerowano jej powierzchnię przy użyciu polerki Struers, stosując kolejno papier ścierny #2500, #4000 oraz płyny ściernie 6 μm i 3 μm . Taka procedura umożliwiła uzyskanie ostrych krawędzi włókien. Zasadniczy program badań objął próbki o grubości 600 μm , a także 450 μm . Dodatkowo badano próbki o większych grubościach, tzn. od 900 μm do 1300 μm , które okazały się łatwiejsze do wykonania w przypadku matryc z zaprawy zawierającej ziarna piasku kwarcowego. W przypadku tych matryc wystąpiły bowiem trudności w prawidłowym przygotowaniu powierzchni próbek.

7.2.2 Zakres i realizacja badań

Zakres badań objął kompozyty o matrycach modyfikowanych dodatkami mineralnymi: metakaolinem wysokoreaktywnym i diatomitem. Próbki do badań wykonano z matryc o składzie podanym w Tablicy 6.2 oraz 6.3, tzn. takich samych, jakie poddano badaniom rentgenograficznym, stosując jednakowe włókna szklane cyrkonowe NEG. Badaniom "push-out" poddano próbki w wieku 28 dni oraz próbki po przyspieszonym starzeniu w wodzie w temperaturze 50°C przez 84 dni, symulującym naturalne starzenie w ciągu około 30 lat.

Zastosowanie nowej techniki badań w odniesieniu do kompozytów cementowych z włóknami szklanymi o średnicach kilkunastumikronowych wiązało się z niepowodzeniami podczas prób przygotowania serii próbek z matryc wykonanych z zapraw. Z powodu obecności ziaren piasku kwarcowego o średnicach w przedziale 100-500 µm wystąpiły trudności przy wykonaniu odpowiednio cienkich próbek. Na trudności takie nie napotkano w przypadku matryc z zaczynów, a więc pozbawionych ziaren piasku kwarcowego.



Rys. 7.2 Mikrofotografia SEM próbki poddanej badaniom "push-out" wraz z widokiem "popychacza" (powiększenie 2000 razy, podziałka = 20µm)

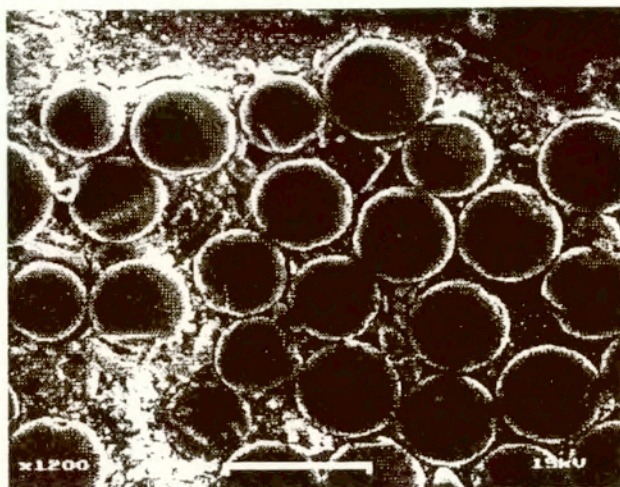
Badania przeprowadzono w urzędzeniu Toughstone Research Laboratory [7.20] umieszczonym w próżniowej komorze mikroskopu skaningowego Carl Zeiss 962 w laboratorium EMPA w Thun w Szwajcarii. Diamentowa końcówka popychacza miała kształt stożkowy o średnicy 6,2 µm. Po

napyleniu powierzchni próbki warstwą złota i precyzyjnym przyklejeniu do stolika z rowkami o szerokości 250 μm , próbkę umieszczano w komorze mikroskopu skaningowego. Posługując się obrazem mikroskopowym wyświetlanym na monitorze naprowadzano diamentową końcówkę urządzenia obciążającego dokładnie na wybrane włókno (Rys. 7.2). Obciążanie włókien przeprowadzono ze stałą prędkością przemieszczenia popychacza, wynoszącą 0,1875 $\mu\text{m/s}$, co odpowiadało prędkości silnika krokowego wynoszącej 3 kroki na sekundę. Pomiar siły wypychającej odbywał się z dokładnością nie gorszą niż 1mN. Mierzone wielkości siły wypychającej i przemieszczenia popychacza rejestrowano w formie cyfrowej, stosując częstotliwość próbkowania wynoszącą 10 Hz. Równocześnie na monitorach mikroskopu SEM prowadzono obserwacje efektów wypychania włókien i rejestrowano obrazy na taśmie magnetowidowej w systemie S-VHS. Dzięki temu uzyskano pełną dokumentację badań.

Liczba włókien wypychanych z każdej próbki wynosiła od 15 do 18. Po zakończeniu wypychania włókien, próbkę odwracano na drugą stronę i umieszczano ponownie w komorze urządzenia badawczego. Dzięki temu można było przyrzeć się wypchniętym włóknom i ewentualnie wykonać kolejne badanie polegające na wypychaniu ich z powrotem (ang. push-back), aby określić minimalną siłę tarcia włókien i matrycy w sytuacji zupełnego zużycia nierówności powierzchni kontaktu.

7.3 Analiza mikrofotografii SEM

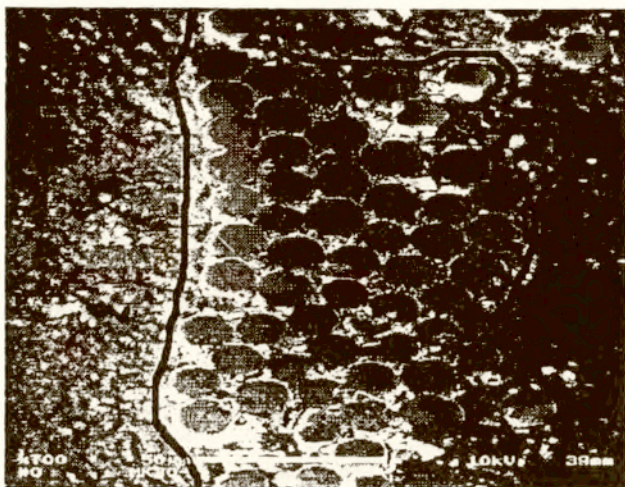
Podstawowym stwierdzeniem doświadczalnym niezbędnym do oceny wyników badań była obserwacja dotycząca integralności pasm badanych włókien szklanych, tzn. brak rozproszenia na pojedyncze włókna elementarne. Ilustrują to rys. 7.3-7.6, na których przedstawiono mikrofotografie próbek o różnych matrycach, widzianych w powiększeniu od 500 do 5000 razy przy użyciu mikroskopu skaningowego (ang. SEM). Na dwóch pierwszych mikrofotografiach płaszczyzna próbki była prostopadła do kierunku obserwacji, natomiast na pozostałych płaszczyzna próbek była nachylona pod kątem 45 stopni do kierunku obserwacji, stąd wynikało zniekształcenie obrazu w kierunku pionowym. Zmienność odległości między włóknami w obrębie pasma włókien ilustrują rys. 7.3 i 7.4. Jak widać, włókna elementarne położone były blisko siebie, najczęściej w odległości 1-3 μm , chociaż mogły też pojawiać się obszary o większym rozluźnieniu włókien. W powiększeniu 5000 razy widać także zetknięcie dwóch sąsiednich włókien (wraz z uszkodzeniem krawędzi jednego z nich), natomiast odległości między pozostałymi włóknami mieszczą się w podanym wyżej przedziale odległości. Można zwrócić uwagę na szczelne wypełnienie przestrzeni między włóknami w próbce bez dodatków.



Rys. 7.3 Mikrofotografia SEM fragmentu pasma włókien w próbce z zaprawy zawierającej 30% metakaolinu wg Tablicy 6.2 po przyspieszonym starzeniu (pow. 1200x, podziałka = 20 μm)



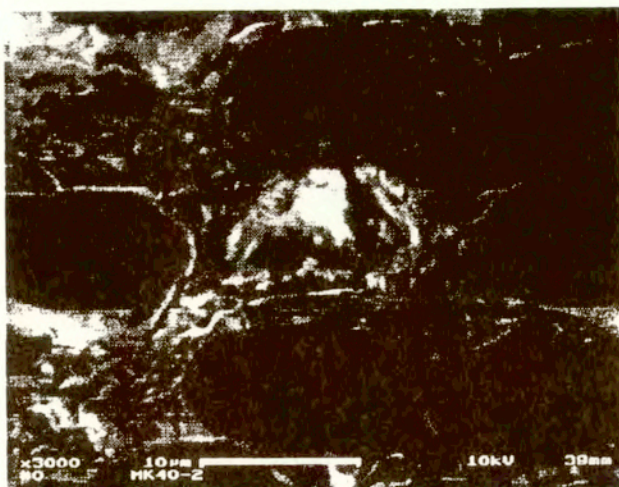
Rys. 7.4 Mikrofotografia SEM włókien szklanych w paśmie w próbce z zaprawy bez dodatków wg Tablicy 6.2 po przyspieszonym starzeniu (pow. 5000x, podziałka = 5 μm)



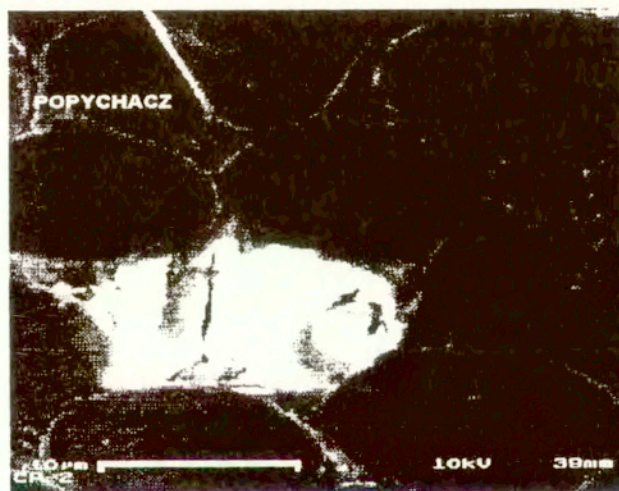
Rys. 7.5 Mikrofotografia SEM fragmentu pasma włókien w próbce z zaczynu zawierającego 30% metakaolinu wg Tablicy 6.3 po starzeniu (pow. 700x, podziałka = 50 μ m)



Rys. 7.6 Mikrofotografia SEM fragmentu pasma włókien szklanych w próbce zaprawy zawierającej 30% metakaolinu wg Tablicy 6.2 w wieku 28 dni (pow. 500x, podziałka = 50 μ m)



Rys. 7.7 Mikrofotografia SEM wgłębienia po wypchniętym włóknie z próbki z zaczynu zawierającego 40% metakaolinu wg Tablicy 6.3 po przyspieszonym starzeniu (pow. 3000x, podziałka = 10 μm)



Rys. 7.8 Mikrofotografia SEM wgłębienia po wypchniętym włóknie z próbki z zaczynu bez dodatków wg Tablicy 6.3 po przyspieszonym starzeniu (pow. 2000x, podziałka = 10 μm)

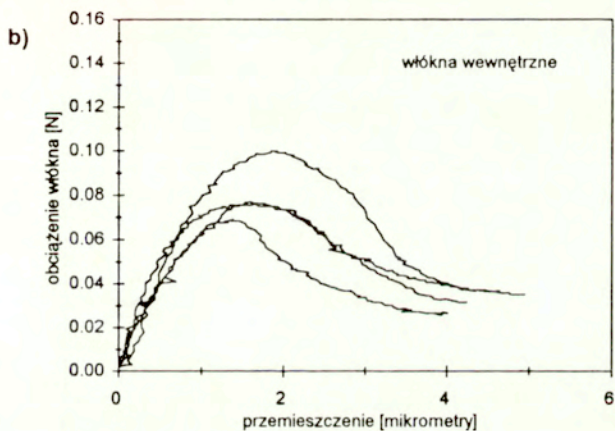
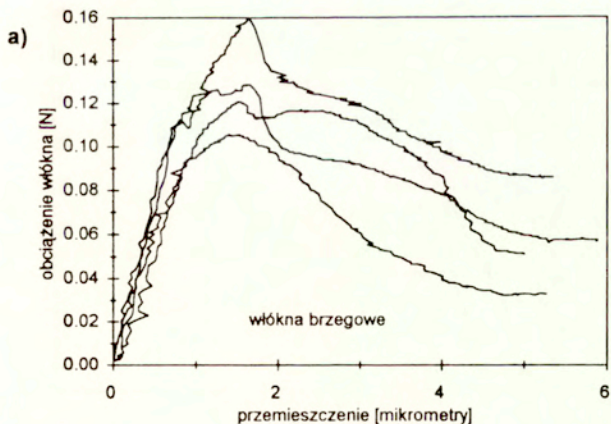
Na podstawie omawianych rysunków można stwierdzić, że integralność zachowały przynajmniej części pasm, np. na rys. 7.5 widać oddzielenie grupy kilku włókien elementarnych od zasadniczej części pasma, wskazanego czarną obwódką. Zachowanie integralności pasm włókien stwierdzono także w przypadku matryc z zapraw cementowych (rys. 7.6), a także w badaniach mikroskopowych przedstawionych w Rozdziale 6 tzn. przeprowadzonych na próbkach kompozytów GRC poddanych wcześniej badaniom na zginanie.

Mikrofotografię pokazaną na rys. 7.6 wykonano bezpośrednio po przeprowadzeniu badań wypychania włókien, a więc widoczne są puste miejsca po wypchniętych włóknach, zarówno wewnątrz pasma, jak też na brzegu pasma. Ślady po wypchniętych włóknach pokazano też w powiększeniu 2000-3000 razy na rys. 7.7 i 7.8. Po prawidłowym wypchnięciu włókna nie zauważa się żadnych pęknięć matrycy czy włókien, jedynie czyste ścianki otworu i nieuszkodzoną powierzchnię wciśniętego włókna. Wskutek zniszczenia ciągłości warstwy przewodzącej (złota) powstawały jednak refleksy, które utrudniały obserwacje. Mimo to można było odróżnić prawidłowo wypchnięte włókna, od tych, które zostały np. skrzszone czy uszkodzone przy badaniu, a w konsekwencji wyeliminować nieudane próby.

Identyfikację produktów hydratacji wypełniających przestrzenie między włóknami elementarnymi przeprowadzono przy użyciu mikroskopy rentgenowskiej sprzężonej z SEM i opisano w Rozdziale 6. Wrażenie mniejszej bądź większej porowatości w przestrzeniach między włóknami elementarnymi jest natomiast efektem poszukiwani najlepszego sposobu polerowania powierzchni próbek.

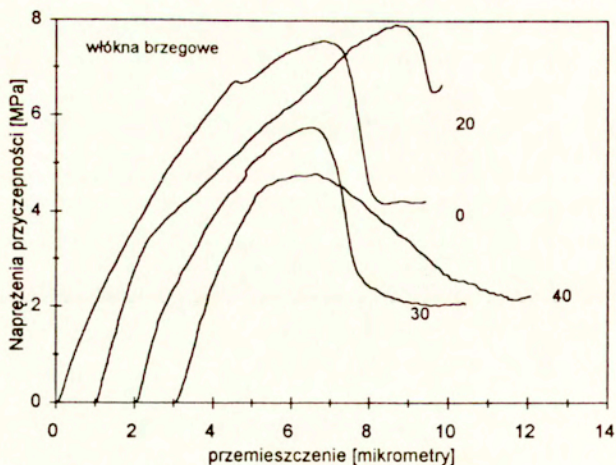
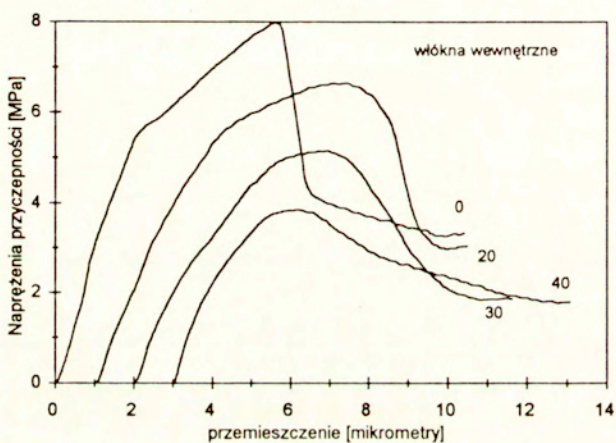
7.4 Wpływ dodatków pucolanowych i starzenia na przyczepność

Zestaw przykładowych wyników badań wypychania włókien pokazano na rys. 7.9a,b w postaci zależności siły wypychającej (F) od przemieszczenia włókna (u). Wykresy uzyskane w przypadku włókien ze środka pasma (a) różnią się wyraźnie od wykresów uzyskanych w przypadku włókien na brzegu pasma (b): obserwuje się niższe siły przyczepności i jednocześnie bardziej stopniowy spadek siły po przekroczeniu wartości siły maksymalnej. Różnice kształtu wykresów F - u w grupie próbek były niewielkie i w pewnym stopniu wynikały z różnej średnicy stosowanych włókien szklanych. Średnice wszystkich badanych włókien ze szkła cyrkonowego mieściły się w granicach 12,6-18,8 μm , ale przeważająca część włókien miała średnice w granicach 13,8-15,2 μm . Aby ułatwić więc analizę wyników, wartości siły wypychającej F przeliczono na jednostkę powierzchni kontaktu włókna z matrycą, tzn. wyznaczając umowne naprężenia przyczepności analogicznie jak we wzorze (7.1), z tym że jako długość zakotwienia przyjęto grubość próbki.



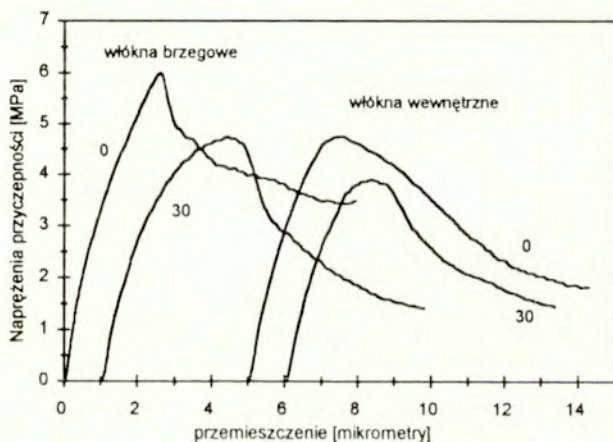
Rys. 7.9 Wykresy obciążenia w funkcji przemieszczenia elementarnych włókien szklanych : (a) na brzegu pasma, (b) wewnątrz pasma (matryca z zaprawy modyfikowanej metakaolinem w ilości 30% według Tabelicy 6.2, badanie w wieku 28 dni)

Na rys. 7.10 a, b zilustrowano wpływ składu matrycy z zaczynu cementowego na kształt wykresów naprężeń przyczepności w funkcji przemieszczenia włókna. Prezentowane przykładowe wykresy są reprezentatywne dla serii próbek o składzie wg Tabelicy 6.3 badanych po przyspieszonym starzeniu.

a)**b)**

Rys. 7.10 Wykresy napięć przyczepności w funkcji przemieszczenia elementarnych włókien szklanych: (a) na brzegu pasma, (b) wewnątrz pasma (legenda: liczby wskazują zawartość metakaolinu w matrycy o składzie wg Tabelicy 6.3, badanie po przyspieszonym starzeniu w wodzie przez 84 dni)

Porównując kształt wykresów zauważa się przede wszystkim zmniejszenie maksymalnych naprężeń przyczepności ze wzrostem zawartości metakaolinu zastępującego część cementu. Wzrastająca część omawianych wykresów jest początkowo zbliżona do liniowej staje się coraz bardziej krzywoliniowa przy zbliżaniu się do maksimum przyczepności. W części opadającej, gwałtowny spadek przyczepności po przekroczeniu naprężeń maksymalnych obserwowany na próbkach "0" staje się bardzo stopniowy przy wysokich zawartościach metakaolinu. Na podstawie szybkości spadku przyczepności po przekroczeniu wartości maksymalnej można wyraźnie odróżnić włókna brzegowe od włókien wewnątrz pasma. Choć powyższy opis słowny kształtu wykresów przyczepności jest słuszny w odniesieniu do wszystkich badanych włókien i matrycy, interpretacja końcowej części wykresów nastęrczała trudności w przypadku niektórych próbek. Jak pokazuje rys 7.10 a wykres przyczepności włókien brzegowych w przypadku "20" został urwany w momencie, gdy stożkowa końcówka popychacza zetknęła się z powierzchnią matrycy. Zatem proces wypychania tych włókien został w tej fazie zaburzony, zarejestrowany wzrost siły nacisku został usunięty z wykresu. W konsekwencji wykresy przyczepności niektórych włókien z serii "20" były pozbawione końcowego odcinka.



Rys. 7.11 Wykresy naprężeń przyczepności w funkcji przemieszczenia elementarnych włókien szklanych uzyskane na próbkach o grubości 440-450 μm (legenda: liczby wskazują zawartość metakaolinu w matrycy o składzie wg Tabelicy 6.3, badanie po przyspieszonym starzeniu w wodzie przez 84 dni)

Na rys. 7.11 pokazano zestaw przykładowych wykresów przyczepności uzyskanych w przypadku próbek o mniejszej grubości, tzn. wynoszącej 440 μm lub 450 μm , wykonanych z matryc o składzie wg Tablicy 6.3 badanych po przyspieszonym starzeniu. Kształt wykresów jest bez zasadniczych zmian, z tym że w obu ilustrowanych przypadkach uzyskano prawie płaski końcowy odcinek wykresu, odpowiadający istnieniu sił tarcia między włóknem i matrycą.

Tablica 7.1 Zestawienie wyników badań wypychania włókien szklanych z matryc z zaczynów cementowych o składzie wg Tablicy 6.3 po przyspieszonym starzeniu (podano wartości średnie i odchylenie standardowe, liczebność serii od 4 do 8)

Rodzaj matrycy	Usytuowanie włókien	Maksymalne napr. przyczepności τ_{m}		Przemieszczenie przy maks. sile u_{m}		Maksymalne naprężenie osiowe σ_{m}		Naprężenie tarcia τ_r	
		[MPa]		[μm]		[GPa]		[MPa]	
grubość próbki (długość zakotwienia) ok. 600 μm									
CP	włókna brzegowe	7.53	± 0.87	6.36	± 0.41	1.28	± 0.23	4.11	± 0.82
MK_20		7.35	± 0.83	7.93	± 1.38	1.25	± 0.14	5.17	± 1.09
MK_30		5.70	± 0.72	5.17	± 1.25	0.88	± 0.11	2.95	± 0.55
MK_40		4.94	± 0.72	3.45	± 0.51	0.84	± 0.19	2.48	± 0.43
CP	włókna wewnętrzne	7.47	± 1.40	6.21	± 1.26	1.27	± 0.24	3.66	± 0.71
MK_20		6.17	± 0.73	5.92	± 0.65	0.97	± 0.11	3.30	± 0.82
MK_30		5.28	± 1.25	5.32	± 0.82	0.84	± 0.24	2.67	± 0.49
MK_40		4.11	± 0.88	3.47	± 0.68	0.70	± 0.15	2.28	± 0.34
grubość próbki (długość zakotwienia) ok. 440 μm									
CP	włókna brzegowe	6.23	± 1.13	2.45	± 0.36	0.73	± 0.15	3.06	± 0.30
MK_30		5.22	± 0.95	2.72	± 0.76	0.63	± 0.11	1.88	± 0.44
CP	włókna wewnętrzne	5.51	± 0.67	2.53	± 0.60	0.59	± 0.17	2.05	± 0.28
MK_30		4.09	± 1.01	2.50	± 0.51	0.43	± 0.15	1.49	± 0.32

Końcowy odcinek wykresu, na którym obciążenie włókna utrzymuje się na stałym poziomie niezależnie od wzrostu przemieszczenia można interpretować jako odcinek, w którym między włóknem i matrycą istnieją wyłącznie siły tarcia. Po przeliczeniu wartości tej siły na jednostkę powierzchni kontaktu włókna z matrycą według podanego wzoru otrzymuje się wartość umownego naprężenia

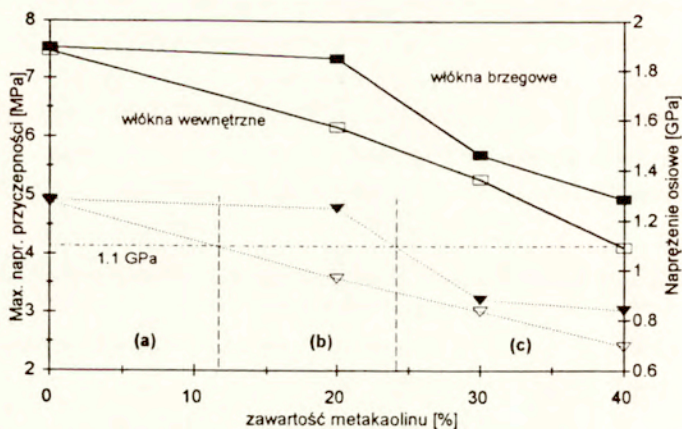
przyczepności odpowiadającego tarcia, ozn. τ_f . Liczbowe wyniki badań wypychania, w tym wartości τ_f , podano w Tabelicy 7.1 w postaci wartości średnich i odchylenia standardowego. Liczba włókien, przy której obliczono wartości średnie i odchylenie standardowe wynosiła od 4 do 8. Wskaźnikiem "m" oznaczono wartości określone w chwili odpowiadającej maksymalnej sile wypychającej włókno. Symbolem σ_a oznaczono obciążenie maksymalne na jednostkę przekroju poprzecznego włókna (ang. applied stress), odpowiadające osiowym naprężeniom ściskającym we włóknie przy jego obciążonym końcu.

Rozrzut wyników w każdej serii próbek jest dosyć duży, nieraz przekracza 20%. Równocześnie wartości średnie τ_m wskazują wyraźną zależność od kompozycji matrycy, zmiennej w zakresie zawartości metakaolinu. Wartości τ_m jednoznacznie zmniejszają się od około 7,5 MPa do ok. 4 MPa przy wzrastającej zawartości metakaolinu i konsekwentnie są mniejsze w przypadku włókien wewnętrznych niż w przypadku włókien brzegowych. W wyniku aproksymacji zależności τ_m od zawartości metakaolinu m_{mc} metodą najmniejszych kwadratów w odniesieniu do próbek o grubości 600 μm otrzymano:

$$\begin{array}{ll} \tau_m = 7,89 \cdot (1 - 0,85 m_{mc}) & r^2 = 0,82, \text{ włókna brzegowe} \\ \tau_m = 7,61 \cdot (1 - 1,08 m_{mc}) & r^2 = 0,98, \text{ włókna wewnętrzne} \\ \tau_m = 7,75 \cdot (1 - 0,96 m_{mc}) & r^2 = 0,92, \text{ razem} \end{array}$$

Różnice wartości naprężeń przyczepności τ_m wynikające z usytuowania badanych włókien prawie zanikają w przypadku matrycy z zaczynu bez dodatków. Na tej podstawie można sformułować wniosek, że proces starzenia kompozytu bez dodatków jednakowo wpływa na przyczepność włókien, niezależnie od ich usytuowania w pasmach. Natomiast przy wzroście zawartości metakaolinu obserwuje się wzrastające różnice przyczepności włókien brzegowych i wewnętrznych. Potwierdza to przypuszczenie sformułowane w Rozdziale 6 o wzroście przyczepności włókien wskutek uszczelniania przestrzeni między włóknami elementarnymi, prawdopodobnie na drodze krystalizacji z roztworów migrujących w głąb pasm.

Interesujące spostrzeżenia można sformułować odnosząc się do maksymalnych osiowych naprężeń ściskających we włóknach. Na rys. 7.12 przedstawiono zmienność wartości σ_{am} (linia przerywana), której charakter jest analogiczny do zmian τ_m . Ponieważ wartości σ_{am} są wysokie, w granicach 0,7-1,3 GPa, warto się zastanowić, czy takie naprężenia we włóknach mogłyby powstać podczas ich wyciągania z matrycy, jak to się dzieje w makroskopowych badaniach na zginanie opisanych w Rozdziale 5. Jak wcześniej stwierdzono, wytrzymałość włókien szklanych cyrkonowych



Rys. 7.12 Wpływ zawartości metakaolinu na maksymalne naprężenia przyczepności τ_m (linie ciągłe) i naprężenia osiowe σ_{am} (linie kropkowane) we włóknie podczas badania przez wypychanie

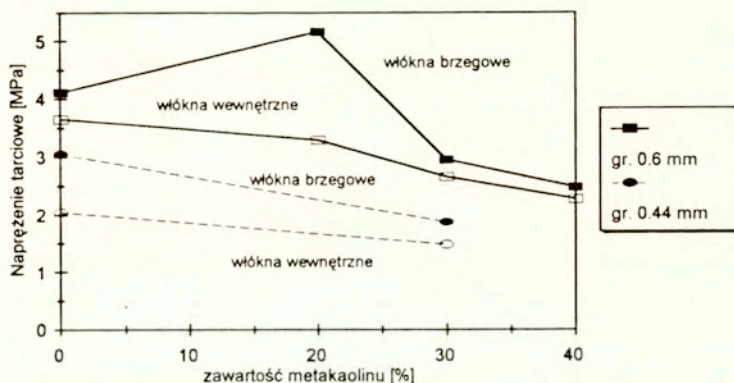
na rozciąganie spada wskutek powolnej korozji w zaccynie cementowym, stabilizując się na prawie stałym poziomie. Jak podano w pracy [7.21], wytrzymałość na rozciąganie włókien ze szkła cyrkonowego, wyjętych z matrycy cementowej po okresie wieloletniego przechowywania w wilgoci wynosiła ok. 1,1 GPa. Przyjmując, że ta wartość w przybliżeniu charakteryzuje również włókna stosowane w tych badaniach, na wykresie zaznaczono poziom naprężeń odpowiadający długotrwałej wytrzymałości włókien na rozciąganie. Jak się okazuje, poziom wytrzymałości długotrwałej dzieli wyniki uzyskanych badań na trzy grupy. Dążąc do wywołania naprężeń rozciągających we włóknach szklanych odpowiadających wartościom naprężeń σ_{am} , w trzech przypadkach nastąpiłoby zerwanie włókien wskutek przekroczenia długotrwałej wytrzymałości na rozciąganie. Przyjęty poziom wytrzymałości długotrwałej umożliwia podział uzyskanych wyników na takie trzy grupy, w których wystąpienie naprężeń rozciągających o wartości σ_{am} wywołałoby:

- zerwanie włókien brzegowych i włókien zewnętrznych (matryca bez dodatków),
- zerwanie tylko włókien brzegowych (matryca z metakaolinem w ilości 20%),
- brak zrywania włókien (matryca z metakaolinem w ilości 30% i 40%).

Taka klasyfikacja wyników dokładnie odpowiada obserwacjom elementarnych mechanizmów zniszczenia włókien, obejmujących zniszczenie poprzez zrywanie, zniszczenie teleskopowe i

wywekowanie włókien, które zaobserwowano i opisano w Rozdziale 6.

Wpływ składu matrycy na naprężenia tarciove τ_f podczas wypychania włókien szklanych zilustrowano na rys.7.13 w odniesieniu do zaczynów cementowych o składzie wg Tablicy 6.3. Przedstawiono wyniki w postaci wartości średnich dla grup próbek o grubościach 440-450 μm oraz 598-602 μm . Zauważa się wyraźny spadek wartości τ_f za wzrostem zawartości metakaolinu, sięgający



Rys.7.13 Wpływ zawartości metakaolinu na naprężenia tarciove τ_f podczas wypychania włókien szklanych z matryc cementowych przy różnej grubości próbek

aż do 40% wartości τ_f uzyskanej w przypadku matrycy bez dodatków. Tendencja spadku τ_f przy wzroście zawartości metakaolinu potwierdza się również przy mniejszej grubości próbek, czyli przy mniejszej długości zakotwienia włókien. Regularnie wyższe naprężenia tarciove zauważa się w odniesieniu do włókien brzegowych niż w przy włóknach wewnętrznych. Przy 20-procentowej zawartości metakaolinu występuje maksimum τ_f , lecz tylko w odniesieniu do włókien brzegowych. Z uwagi na znaczne rozrzuty wyników nie ma pewności, czy obserwowane maksimum ma uzasadnienie. Odwołując się wszakże do wyników makroskopowych badań wytrzymałościowych w Rozdziale 5 można zauważyć podobieństwo omawianej zależności do rys. 5.44 czyli zależności wytrzymałości na zginanie od zawartości metakaolinu. Wystąpienie maksimum naprężeń tarcia przy 20%-owej zawartości metakaolinu może skorelować ze zmniejszeniem średniego wymiaru porów. Na podstawie badań porozymetrycznych opisanych w pracy [7 22] przy takiej zawartości metakaolinu stwierdzono bowiem

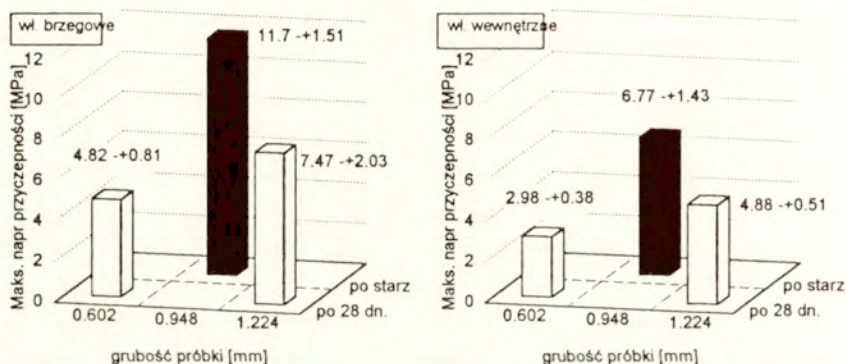
zmniejszenie średniego wymiaru porów prawie o rząd wielkości w porównaniu do zaczynu bez metakaolinu.

W wyniku aproksymacji zależności τ_f od zawartości metakaolinu m_{me} metodą najmniejszych kwadratów otrzymano przybliżony wzór empiryczny:

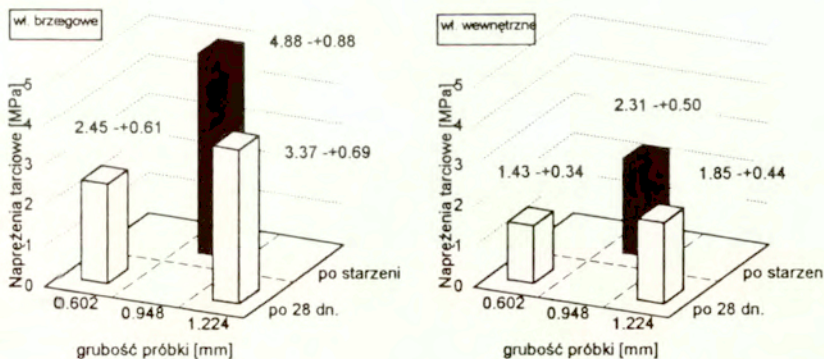
$$\tau_f = 4,23 (1 - 0,95 m_{me}) \quad [MPa]$$

który obejmuje razem włókna brzegowe i wewnętrzne. Jak podano w Tabelcy 7.1, zależność granicznej wartości przemieszczenia u_m od zawartości metakaolinu jest jakościowo taka sama jak zmienność τ_f . Przy ogólnej tendencji spadkowej występuje jednak maksimum u_m odpowiadające 20%-owej zawartości metakaolinu. Do dalszej interpretacji niezbędna jest dokładna analiza przemieszczeń na podstawie tzw. przemieszczeń efektywnych, wolnych od wpływów podatności układu obciążającego.

Wyniki pomiarów przyczepności włókien do matryc wykonanych z zapraw o składzie wg Tabelcy 6.2 nie były kompletne, z powodu wspomnianych wcześniej trudności technicznych przy szlifowaniu powierzchni próbek. Niemniej jednak uzyskane wyniki pozwalają na wycinkową ocenę efektów starzenia kompozytów i efektów modyfikacji matrycy. Na rys. 7.14 i 7.15 zilustrowano wpływ przyspieszonego starzenia na naprężenia tarciove τ_f oraz maksymalne naprężenia przyczepności w przypadku matrycy o 30%-owej zawartości metakaolinu. Na obu rysunkach zauważa się jednoznaczny wzrost τ_m i τ_f wskutek starzenia, dotyczący zarówno włókien brzegowych, jak i wewnętrznych.



Rys. 7.14 Wpływ przyspieszonego starzenia na naprężenia przyczepnościowe przy wypychaniu włókien szklanych z zaprawy o składzie wg Tabelcy 6.2 o zawartości 30% metakaolinu



Rys. 7.15 Wpływ przyspieszonego starzenia na napężenia tarciove przy wypychaniu włókien szklanych z zaprawy o składzie wg Tablicy 6.2 o zawartości 30% metakaolinu

Ponieważ stosowane próbki miały różną grubość, można jedynie stwierdzić, że przyrost maksymalnych naprężeń przyczepności wskutek starzenia wynosił około 57-143% (średnio 100%) przy włóknach brzegowych, natomiast około 39-127% (średnio 83%) przy włóknach skrajnych. Względny przyrost naprężeń tarciowych wskutek starzenia był nieco mniejszy i wynosił około 44-97% (średnio 70%) przy włóknach brzegowych oraz około 25-62% (średnio 43%) przy włóknach wewnętrznych. Powyższe rezultaty wskazują, że przyrosty τ_m i τ_f wskutek starzenia były wyraźnie wyższe przy włóknach brzegowych, niż przy włóknach wewnętrznych. Uzasadnia to hipotezę o roli metakaolinu w procesie starzenia kompozytów

Wpływ metakaolinu na przyczepność włókien szklanych do zaprawy, określoną po 28 dniach, można zaobserwować porównując wyniki uzyskane na próbkach o jednakowej grubości, tj. około 700 μm . W przypadku matrycy wg Tablicy 6.2 uzyskano następujące wartości naprężeń przyczepności i naprężeń tarcia:

- bez dodatków: $\tau_m = 2,98 \pm 0,47 \text{ MPa}$ $\tau_f = 1,13 \pm 0,17 \text{ MPa}$,
- z dodatkiem 30% metakaolinu: $\tau_m = 2,74 \pm 0,53 \text{ MPa}$ $\tau_f = 0,91 \pm 0,22 \text{ MPa}$.

A zatem w wieku 28 dni nie ujawnił się istotny wpływ metakaolinu na naprężeniowe parametry przyczepności.

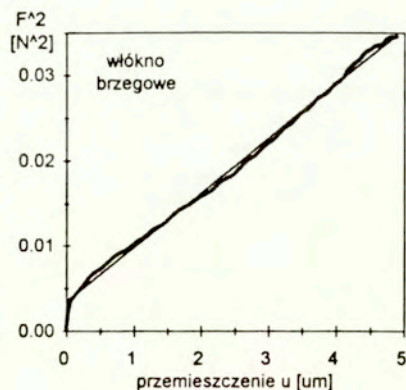
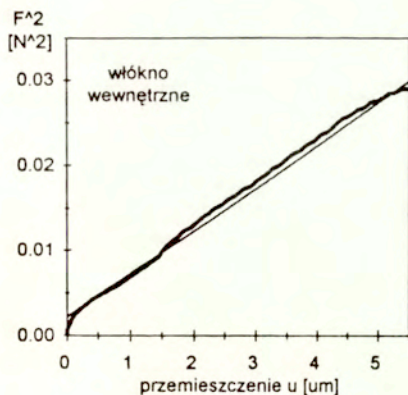
7.5 Interpretacja wyników pomiarów przyczepności

7.5.1 Interpretacja według modelu Marshalla-Olivera

Na podstawie uzyskanych wykresów F w funkcji u przeprowadzono interpretację wyników badań przyczepności przy użyciu wspomnianych wcześniej dwóch opisów teoretycznych. Pomiary obciążenia w zakresie bardzo małych sił wiążą się z dużą podatnością układu pomiarowego [7.17], [7.23], dlatego należy ją uwzględnić. Doświadczalnie wyznaczona podatność stosowanego układu pomiarowo-obciążającego, określona na próbkach metalowych, tj. bardzo sztywnych, wynosiła 3 do 5 $\mu\text{m}/\text{N}$. Efektywne wartości przemieszczeń wyznaczono jako różnice wartości zmierzonych i przemieszczenia układu obciążającego. Aby określić parametry Γ_1 oraz τ wg modelu Marshalla i Olivera wykorzystano wzór (7.3), tzn. wyniki badania każdego włókna przedstawiono w postaci funkcji kwadratu wartości obciążenia F^2 od przemieszczenia włókna (efektywnego), a następnie metodą najmniejszych kwadratów znaleziono funkcję liniową najlepiej aproksymującą badaną funkcję $F^2 - u$ w zakresie obciążeń wzrastających. Na podstawie współczynników funkcji liniowej wyznaczono parametry Γ_1 oraz τ charakteryzujące odpowiednio energię powierzchniową pęknięcia przy ścinaniu w strefie kontaktu oraz naprężenia związane z tarciem na powierzchni kontaktu po odspojeniu. Liniowa aproksymacja funkcji $F^2 - u$ okazała się bardzo dobra w odniesieniu do większości badanych próbek, co zilustrowano przykładami na rys. 7.16 (współczynniki korelacji na ogół przekraczały 0,97). Liczbowe wyniki analizy przedstawiono w Tabelcy 7.2, w odniesieniu do próbek o grubości 600 μm .

Tablica 7.2 Parametry modelu Marshalla-Olivera w odniesieniu do włókien szklanych w matrycach z zaczynów cementowych wg Tabelcy 6.3 po przyspieszonym starzeniu (liczebność serii od 4 do 8)

Zawartość metakaolinu [%]	Wartość Γ_1 [N/m]		Wartości τ [MPa]	
	włókna brzegowe	włókna wewnętrzne	włókna brzegowe	włókna wewnętrzne
0	2,34 \pm 0,20	2,44 \pm 0,52	6,6 \pm 1,6	7,5 \pm 0,8
20	1,87 \pm 0,06	1,72 \pm 0,29	5,5 \pm 0,9	5,0 \pm 1,3
30	1,33 \pm 0,33	1,06 \pm 0,17	4,8 \pm 0,5	4,6 \pm 1,2
40	0,94 \pm 0,28	0,69 \pm 0,06	4,7 \pm 1,1	3,8 \pm 0,8



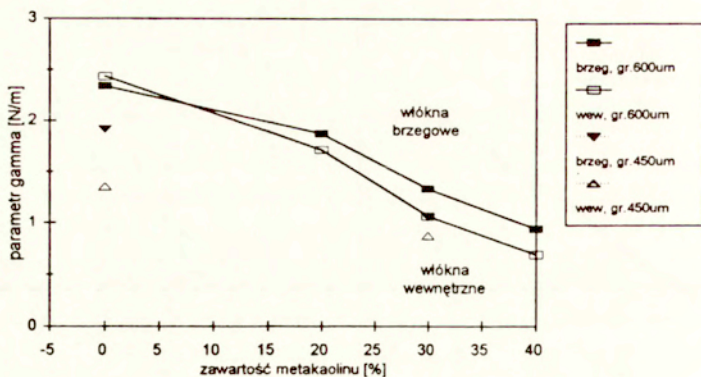
Rys. 7.16 Przykłady aproksymacji zależności F^2 - u funkcją liniową (matryce o składzie wg Tablicy 6.3 o zawartości 30% metakaolinu, grubość próbki 600 μ m, badanie po przyspieszonym starzeniu)

Na rys. 7.17 i 7.18 przedstawiono zależności parametrów charakteryzujących przyczepność włókien szklanych Γ_1 oraz τ od zawartości metakaolinu. Oprócz wyników z próbek o grubości około 600 μ m połączonych liniami ciągłymi, zamieszczone zostały wyniki z próbek o grubości ok. 450 μ m. Jak można zauważyć, wartości obu parametrów nie zależą istotnie od grubości próbek czyli od długości zakotwienia. Uzyskane wartości Γ_1 około 2,4 N/m w przypadku próbek wykonanych bez dodatków pucolanowych są mniejsze od wartości podanych w [7.2], ok. 17 N/m, w odniesieniu do włókien stalowych.

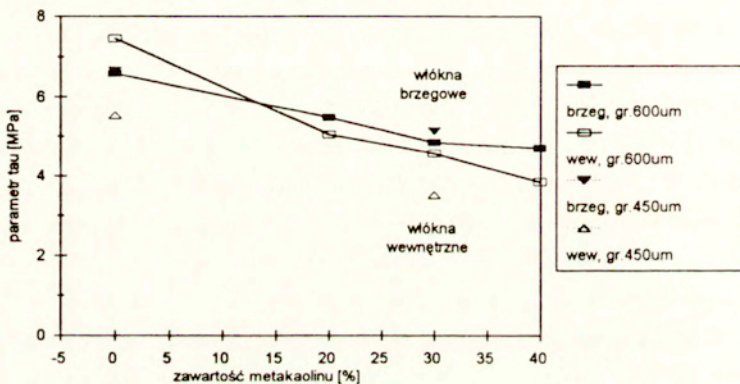
Jak pokazano, na próbkach badanych po przyspieszonym starzeniu obserwuje się znaczny spadek Γ_1 oraz τ ze wzrostem zawartości metakaolinu. Różnice między włóknami brzegowymi i wewnętrznymi wyraźnie zaznaczają się w odniesieniu do Γ_0 , natomiast z powodu rozrzutu wyników nie można jednoznacznie wyodrębnić różnic parametru τ wynikających z usytuowania włókien w paśmie.

Metodą najmniejszych kwadratów przeprowadzono aproksymację zależności Γ_1 (w N/m) od zawartości metakaolinu m_{me} , uzyskując następujące wzory empiryczne:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 2,42 \cdot (1 - 1,46 m_{me}) & r^2 &= 0,97, \text{ włókna brzegowe} \\ \Gamma_1 &= 2,48 \cdot (1 - 1,80 m_{me}) & r^2 &= 0,99, \text{ włókna wewnętrzne} \\ \Gamma_1 &= 2,45 \cdot (1 - 1,63 m_{me}) & r^2 &= 0,95, \text{ razem brzegowe i wewnętrzne} \end{aligned}$$



Rys. 7.17 Zależność między parametrem Γ , modelu Marshalla - Olivera i zawartością metakaolinu



Rys. 7.18 Zależność między parametrem τ modelu Marshalla - Olivera i zawartością metakaolinu

przy czym r^2 oznacza współczynnik korelacji. Analogiczne wzory uzyskane w odniesieniu do τ w MPa w zakresie wszystkich badanych włókien (brzegowych i wewnętrznych razem) miały postać :

$$\begin{aligned} \tau &= 6,52 \cdot (1 - 0,76 m_{me}) & r^2 &= 0,97, \text{ włókna brzegowe} \\ \tau &= 7,26 \cdot (1 - 1,24 m_{me}) & r^2 &= 0,97, \text{ włókna wewnętrzne} \\ \tau &= 6,89 \cdot (1 - 1,02 m_{me}) & r^2 &= 0,89, \text{ razem brzegowe i wewnętrzne} \end{aligned}$$

Ponieważ wartości τ były wysokie, w skrajnych przypadkach przekraczały 7 MPa, należy bliżej wyjaśnić sens fizyczny tego parametru, który okazał się niekiedy wyższy od spodziewanej wytrzymałości na rozciąganie matrycy cementowej. W sytuacji wyciągania włókien z matrycy ("pull-out") ta wytrzymałość limituje oczywiście wielkość możliwych naprężeń ścinających, natomiast w przypadku wypychania włókien ("push-out") mogą wystąpić wyższe wartości naprężeń ścinających. Według intencji autorów modelu [7.13] parametr τ jest to wielkość naprężeń tarcia w odspojonej części strefy kontaktu. Jak już wspomniano, przy formułowaniu modelu uczyniono wiele istotnych uproszczeń, w szczególności nie zostały ujęte explicite zjawiska dodatkowo zwiększające docisk na powierzchni kontaktu. Chodzi tu o lokalne naprężenia ściskające wywołane nierównościami powierzchni kontaktu. Dlatego parametr τ należy interpretować jako sumę naprężeń tarcia powierzchni oraz klinowanie się wskutek nierówności powierzchni. Dodatkowy efekt istnienia naprężeń residualnych we włóknach został uwzględniony przez autorów modelu w nowszej wersji [7.24]. Przy wystarczająco dużych naprężeniach wewnętrznych w kompozycie mogą się pojawić na tyle wysokie naprężenia we włóknach, że może nastąpić samoczynne odpajanie włókna przy brzegach próbki. O istnieniu naprężeń residualnych świadczyć może odchylenie wykresu $F^2 - u$ od linii prostej: krzywizna ujemna - naprężenia residualne ściskające, krzywizna dodatnia - naprężenia residualne rozciągające. Jak pokazano na rys. 7.16, otrzymane wykresy charakteryzowały się nieznacznym tylko odchyleniem od linii prostej, toteż brak jednoznacznego wskazania istnienia znacznych residualnych naprężeń we włóknach.

7.5.2 Interpretacja według modelu Keransa-Parathasatray

Aby poszerzyć interpretację uzyskanych wyników przyczepności wykorzystano również tzw. model progresywnego zniszczenia kontaktu włókien z matrycą według [7.16]. Dostosowując się do konwencji znakowania zastosowanej przy wyprowadzaniu wzoru (7.4) zmierzonym wartościom obciążenia oraz przemieszczenia efektywnego zmieniono znaki na ujemne. Wyznaczenie parametrów μ , F_d , F_r oraz F^* odbyło się poprzez minimalizację funkcji błędu, określonej pierwiastkiem z sumy kwadratów różnicy między obliczoną i zmierzoną wartością u , obliczonej w wszystkich punktach pomiarowych na wzrastającej części wykresu $F - u$. Przyjęto następujący warunek ograniczający: $F_d \leq 0$ (siła ściskająca, podobnie jak F). Ponadto przyjęto następujące dane materiałowe: $E_r = 73$ GPa, $\nu_r = 0,20$; $\nu_m = 0,18$; $E_m = 31$ GPa, 27 GPa, 25 GPa lub 23 GPa odpowiednio przy zawartości metakaolinu 0, 20%, 30% i 40%. Wartości E_m oraz ν_m przyjęto na podstawie wyników pomiarów przedstawionych w Rozdziale 5, aproksymując linią prostą zależność modułu Younga od zawartości metakaolinu oraz przyjmując

wartość średnią współczynnika Poissona. Niezbędne jest tu wyjaśnienie, że w przypadku rzeczywistego badania "push-out" obciążone włókno jest otoczone "kompozytem", który stanowi matryca wraz z innymi włóknami [7 25]. Z uwagi na brak stosownych wyników badań na zaczynach cementowych do analizy przyjęto przybliżone wartości modułu Younga i współczynnika Poissona, tzn. wyznaczone z badań na zaprawach.

Analizę przeprowadzono w dwóch etapach przyjmując wstępnie brak ograniczenia wartości osiowej siły residualnej we włóknie, natomiast w drugim etapie ograniczając ją do wartości maksymalnej 0,006N. Parametry μ , F_d , F_r oraz F^* wyznaczone w odniesieniu do włókien szklanych w wybranych matrycach przedstawiono w Tabelcy 7.3. W ostatniej kolumnie podano wartość G_i obliczoną na podstawie wartości F_d wg wzoru (7.6).

Tabela 7.3 Wartości parametrów μ , F_d , F_r oraz F^* wyznaczone w odniesieniu do włókien szklanych w wybranych matrycach po przyspieszonym starzeniu

Lp	Oznaczenie serii i nr próbki	F_d [N]	F_r [N]	F^* [N]	μ [-]	G_i [N/m]
F_r bez ograniczeń						
1	bez dodatków (CP_11)	0.000	-0.070	1.14	0.01	0.0
2	20% MK (MK20_16)	0.000	-0.052	0.89	0.01	0.0
3	30% MK (MK30_13)	-0.010	-0.031	1.12	0.01	0.10
4	40% MK (MK40_16)	0.000	-0.027	0.96	0.01	0.0
$F_r \leq 0.006$ N						
5	bez dodatków (CP_11)	-0.079	-0.006	1.07	0.02	4.86
6	20% MK (MK20_16)	-0.050	-0.006	0.80	0.02	2.32
7	30% MK (MK30_13)	-0.041	-0.006	0.82	0.018	1.63
8	40% MK (MK40_16)	-0.038	-0.006	0.62	0.02	1.26

Przedstawione wyniki, obejmujące włókna wewnętrzne, przy nieograniczonej wartości siły osiowej residualnej we włóknach charakteryzuje zerowa energia delaminacji w strefie styku, co jest sprzeczne z interpretacją według Marshalla-Olivera, oraz wysokie wartości sił F_r oraz F^* . Chociaż wartości $|F_r|$ ułożyły się malejąco ze wzrostem zawartości metakaolinu, trudno doszukać się tu tutaj logicznego wytłumaczenia tej zmienności. Obliczając bowiem na podstawie F_r średnie naprężenia ścisające we włóknach według wzoru $F_r/\pi r_f^2$, otrzymuje się wartości w granicach 160-390 MPa, a

więc bardzo wysokie. Nie ma podstaw, aby uzasadnić powstanie tak wysokich naprężeń residualnych we włóknach szklanych w matrycy cementowej, bowiem nie występują tu naprężenia wywołane nierównomiernym odkształcaniem włókien i matrycy przy stygnięciu kompozytu podczas jego wytwarzania, postulowanym przez autorów modelu w odniesieniu do kompozytów ceramicznych. Wielkość siły krytycznej F^* , która przy wypychaniu włókna nie ma sensu fizycznego ani górnego ograniczenia, okazała się współzależna od wielkości współczynnika tarcia μ , a zatem nie można było jednoznacznie określić minimum analizowanej funkcji błędu.

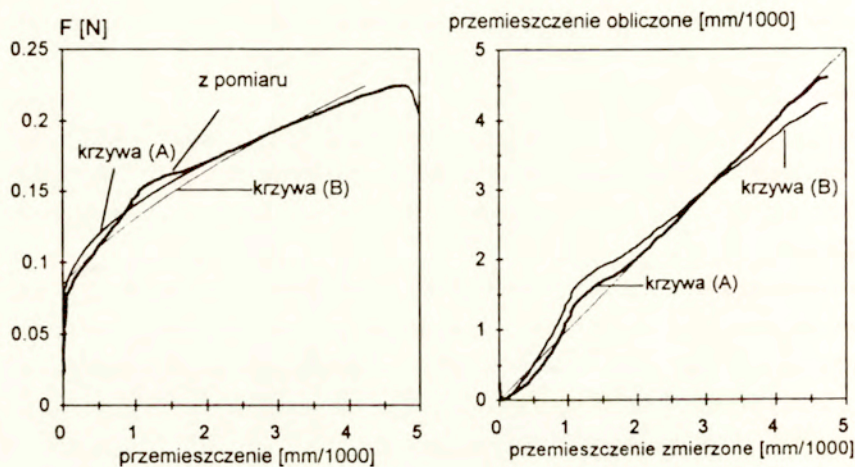
Aby ocenić możliwe wielkości sił residualnych we włóknach wskutek skurczu matrycy cementowej przeprowadzono uproszczone obliczenia według teorii sprężystości, zakładając, że skurcz matrycy można w przybliżeniu traktować jako równomierne obciążenie normalne do powierzchni włókna o kształcie walca. Równomierne ciśnienie na ścianki boczne walca określono iloczynem modułu sprężystości matrycy cementowej i odkształcenia wskutek skurczu. Na podstawie danych zaczerpniętych z monografii Lea [7.26], przyjęto maksymalną wartość odkształceń skurczowych zaczynu cementowego wynoszącą 0,4%, uzyskaną przy całkowitym wysuszeniu próbek w piecu. Górne oszacowanie modułu Younga przyjęto jako 30 GPa. Rozwiązując elementarne zadanie ściskania długiego walca sprężystego w płaskim stanie odkształcenia otrzymuje się oszacowanie osiowych naprężeń ściskających na poziomie ok. 48 MPa, wywołanych równomiernym ciśnieniem normalnym odpowiadającym maksymalnemu skurczowi matrycy. Takie naprężenia we włóknie odpowiadają w przybliżeniu ściskającej sile osiowej równej 0,006 N i to właśnie ograniczenie wprowadzone zostało do procedury minimalizacyjnej. Uzyskane wyniki obliczeń podano w drugiej części Tabelicy 7.3. Należy zwrócić uwagę na następujące cechy uzyskanych rozwiązań:

- wartości residualnej siły osiowej odpowiadają wartości ograniczającej,
- wartości siły odspajającej F_4 układają się malejąco ze wzrostem zawartości metakaolinu,
- jest dobra zgodność wartości energii powierzchniowej pęknięcia w strefie kontaktu G_1 oraz parametru Γ_1 według modelu Marshalla-Olivera.

Problem niejednoznaczności rozwiązania stwierdzony został także na tym etapie analizy. Istotne znaczenie ma różnica między maksymalną możliwą siłą osiową wywołaną skurczem matrycy oraz residualną siłą osiową wyznaczona w pierwszym etapie obliczeń sięgająca aż rzędu wielkości. Warto nadmienić, że w cytowanej już pracy [7.23] oszacowano residualne siły osiowe we włóknach szklanych na poziomie sięgającym aż 2GPa i nie zwrócono uwagi na brak fizycznego uzasadnienia istnienia tak wysokich naprężeń. W opisie Keransa-Parathasatray residualne siły osiowe we włóknach odgrywają istotną rolę, natomiast analizowane próbki nie wykazały zróżnicowania pod względem tej wielkości.

Jednakże można byłoby oczekiwać takiego zróżnicowania ze względu na na różnice skurczu wywołane zmianami składu matrycy (zastępowanie znacznej części cementu).

Ograniczenie możliwych wielkości sił residualnych we włóknach pogorszyło korelację obliczonych wartości przemieszczenia włókna i wartości otrzymanych doświadczalnie, co zilustrowano przykładami na rys. 7.19. Przedstawiona krzywa doświadczalna i krzywe teoretyczne dotyczą próbki o matrycy bez dodatków badanej po przyspieszonym starzeniu. Krzywe teoretyczne otrzymano przy zastosowaniu parametrów μ , F_{Δ} , F_r oraz F^* podanych w tabelcy 7.3 w wierszu 1 (krzywa A) i w wierszu 5 (krzywa B).



Rys. 7.19 Ilustracja dopasowania krzywych teoretycznych wg modelu progresywnego zniszczenia do wyników badań doświadczalnych (próbka CP_11, oznaczenie krzywych A i B objaśnione w tekście)

Ponieważ minimum funkcji błędu w przypadku (A) było arytmetycznie wyraźniej mniejsze niż w przypadku (B), czyli było to "faktyczne" minimum, toteż w układzie współrzędnych przemieszczenie zmierzone - przemieszczenie obliczone można dostrzec różnicę na korzyść krzywej (A), tj. wyznaczonej bez nakładania ograniczenia na wartość osiowej siły residualnej we włóknie. Interpretacja wyników badań przyczepności według modelu progresywnego zniszczenia pozwala na dobre odtworzenie kształtu narastającej części wykresu obciążenia w funkcji przemieszczenia końca włókna. Obliczone wartości przemieszczenia przy maksymalnej sile obciążającej były we wszystkich analizowanych

próbkach mniejsze niż wartości zmierzone, z tym że różnica mieściła się na ogół w przedziale 6-15% i była mniejsza przy braku ograniczenia wartości osiowej siły residualnej we włóknie. Niemniej jednak powstawanie wysokich naprężeń residualnych we włóknach w matrycy cementowej nie ma fizycznego uzasadnienia, toteż przy równoczesnej niejednoznaczności rozwiązania, interpretacja wyników na podstawie modelu progresywnego zniszczenia powoduje istotne trudności.

Aby wyjaśnić wątpliwości związane z fizycznym uwarunkowaniem powstawania residualnych sił osiowych we włóknach niezbędny jest model zjawisk strukturalnych podczas wykonania i starzenia próbek. Ustalenie naprężeń residualnych na podstawie uzupełniających badań wydaje się dość trudne, chociaż np. w pracy [7.27] opisano takie badania w odniesieniu do włókien grafitowych w matrycach metalowych, w których stwierdzono wartości naprężeń do 125 MPa, wywołane wskutek stygnięcia matrycy. W matrycach cementowych MDF (ang. macro-defect free) występują natomiast wysokie odkształcenia skurczowe i w konsekwencji we włóknach zbrojących mogą się pojawić duże naprężenia residualne ściskające, jak podano w pracy [7.28] sięgające aż 129 MPa. Nie ma podstaw, aby przypuszczać powstanie jeszcze większych naprężeń we włóknach wskutek skurczu zwykłych zaczynów cementowych w próbkach, które mogły się swobodnie odkształcać. Jak wiadomo, wielkość skurczu w zaczynie cementowym zależy zarówno od składu materiałowego i warunków otoczenia, dlatego warto zatrzymać się nad zagadnieniem wpływu dodatku metakaolinu na ewentualny skurcz zaczynu. Ponieważ stosowany dodatek zastępował część cementu w matrycy kompozytu można oczekiwać mniejszego skurczu z uwagi na mniejszą zawartość cementu. Z drugiej strony, jak podał Mehta [7.29], wielkość skurczu zależy od ilości fazy CSH w zaczynie, której przybywa ze wzrostem zawartości metakaolinu, jak wskazują wyniki podane w Rozdziale 6. Zjawisko jest jeszcze bardziej złożone w omawianym przypadku pasma włókien szklanych, bowiem przestrzenie między włóknami elementarnymi wypełniają się produktami hydratacji w procesie starzenia kompozytów. Według Kurdowskiego [7.30] długotrwałość przechowywania próbek wpływa jedynie na odsunięcie efektów skurczu w czasie. Zatem nawet po długotrwałym przechowywaniu próbek w wodzie, co wiąże się z pewnym pęcznieniem próbek, skurcz fizyczny nastąpi po wyschnięciu próbek. Natomiast po upływie 84 dni starzenia można też oczekiwać wyraźnych efektów zmniejszenia rozmiaru porów w zaczynie, a w konsekwencji zwiększenia szczelności struktury i zmniejszenia zdolności wyparowania wody z próbek. Z uwagi na złożoność procesów odkształcenia wskutek wysychania zaczynów cementowych, zagadnienie powstawania residualnych sił w włóknach powinno być przedmiotem dalszych szczegółowych badań. Istotnym punktem odniesienia może być praca [7.31] poświęcona zagadnieniu naprężeń wewnętrznych w kompozytach z cementów ekspansywnych.

7.5.3 Interpretacja parametru τ

Pomimo wiernego odtworzenia kształtu doświadczalnych krzywych przyczepności, model progresywnego zniszczenia trudno wykorzystać do analizy efektów składu kompozytów i przyspieszonego starzenia przede wszystkim z powodu wymienionych wcześniej zastrzeżeń. Jak pokazano na podstawie analizy teoretycznej [7.17], w przypadku cienkich próbek poddanych badaniom "push-out" rozróżnienie stałej składowej tarcia oraz składowej tarcia Coulomba może być niemożliwe, gdy stosunek grubości próbki do promienia włókna nie przekracza wartości ilorazu ($1/6\mu\text{k}$), gdzie k jest współczynnikiem uzależnionym od stałych sprężystych według wzoru (7.5). W takim przypadku mamy do czynienia z pomijalnie małym wpływem docisku wskutek efektu Poissona.

Opis według modelu Marshalla-Olivera jest pozbawiony wymienionych wad, chociaż głębszego wyjaśnienia wymaga parametr τ i ocena adekwatności założenia o pomijalności efektu Poissona. Jak pokazano w pracy [7.25], przyjęcie założenia stałych sił tarcia może w szczególnych przypadkach odpowiadać założeniom tarcia według Coulomba wraz z uwzględnieniem geometrycznych nierówności powierzchni kontaktu. W ogólnym sformułowaniu tarcia τ można wyrazić następującą zależnością [7.17]:

$$\tau = \tau_0 - \mu \sigma_n \quad (7.7)$$

gdzie σ_n oznacza naprężenie ściskające (ujemne) normalne do powierzchni kontaktu, natomiast τ_0 jest członem niezależnym od naprężeń docisku, uwarunkowanym geometryczną nierównością powierzchni kontaktu. Składowa tarcia Coulomba zależy od naprężeń docisku określonych sumą naprężeń radialnych we włóknie wywołanych efektem Poissona oraz naprężeń residualnych w matrycy obciskającej włókno wskutek naprężeń termicznych, ewentualnie też skurczu σ_{nR} , tzn:

$$\sigma_n = \sigma_{nR} + k \cdot (\sigma_a - \sigma_{aR}) \quad (7.8)$$

gdzie σ_a oznacza naprężenie osiowe (ściskające) we włóknie, σ_{aR} oznacza residualne naprężenie osiowe we włóknie. Przy stałych wartościach naprężeń residualnych naprężenia docisku zmieniają się wzdłuż długości włókna wraz ze zmianą naprężeń osiowych σ_a i analogicznie zmieniają się naprężenia tarcia wg wzoru (7.7). Osiowe naprężenia residualne we włóknie odejmują się z naprężeniami wskutek obciążenia włókna, a zatem przy wysokich wartościach σ_{aR} (związanych z wysokimi wartościami F_R) istotność efektu Poissona maleje, por. [7.28]. Przy względnie wysokich wartościach residualnych naprężeń radialnych σ_{nR} , pominiętych zresztą w modelu progresywnego zniszczenia, wpływ efektu Poissona również się zmniejsza; wartości stałej k wyznaczonej według wzoru (7.5) wynoszą od 0,044 do 0,056.

Do oszacowania wpływu efektu Poissona na wartości naprężeń tarcia charakteryzowanych parametrem τ według Marshalla-Olivera wykorzystano w pracy [7.32] wyniki odciążania włókien i powtórnego obciążania. Składnik tarcia Coulomba we wzorze (7.7) autorzy wyrazili w sposób następujący:

$$\Delta\tau = \mu k \Delta\sigma_z \quad \Delta\sigma_z^{AVG} = \frac{F_d}{\pi r_f^2} + \frac{1}{2\sqrt{2}\pi r_f^2} [\sqrt{F_m^2 - F_d^2} - F_m] \quad (7.9)$$

gdzie $\Delta\tau$ oznacza różnicę wartości τ między obciążeniem pierwotnym i wtórnym, $\Delta\sigma_z$ oznacza różnicę średniego naprężenia osiowego we włóknie, natomiast F_d i F_m oznaczają odpowiednio obciążenie maksymalne i obciążenie odpowiadające odspojeniu włókna. Na podstawie wyników pierwotnego i wtórnego obciążania można określić iloczyn μk i w konsekwencji oszacować efekt Poissona w przypadku kompozytu ceramicznego. Aby wykorzystać powyższy koncept do analizy wyników badań włókien szklanych w matrycy cementowej wykorzystano wartości współczynnika tarcia μ oraz wartości F_d podane w dolnej części Tabelicy 7.3. Aby potwierdzić słuszność wyboru niezerowych wartości F_d wykorzystano zapis przebiegu badania na taśmie video, zsynchronizowany z rejestracją danych pomiarowych. Na podstawie obserwacji, w którym momencie pojawia się obwódka szczeliny odspojeniowej wokół włókna odczytano przybliżoną wartość siły odpajającej, która była bliska wartościom F_p podanym w dolnej części Tabelicy 7.3. Parametry przyjęte do obliczenia $\Delta\tau$ wg wzoru (7.9) podano w Tabelicy 7.4, jak również wynik w postaci dodatkowego składnika naprężeń tarcia wskutek efektu Poissona.

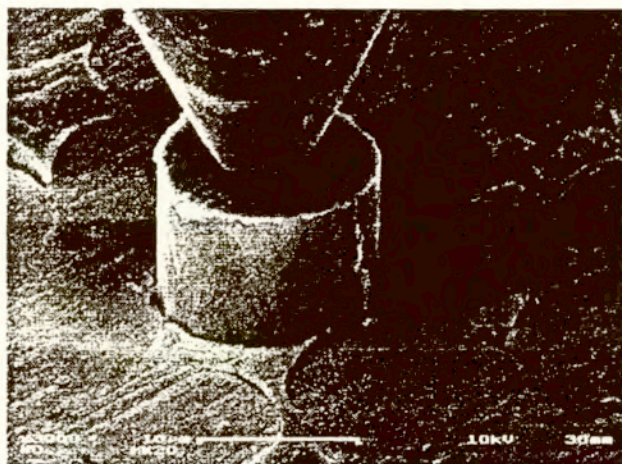
Tabelica 7.4 Oszacowanie efektu Poissona na przykładzie próbek analizowanych w Tabelicy 7.3

Oznaczenie serii i nr próbki	$ F_m $ [N]	$ F_d $ [N]	μ [-]	k [-]	$\Delta\tau$ [MPa]
bez dodatków (CP_11)	0,224	0,079	0,02	0,056	3,0
20% MK (MK20_16)	0,179	0,050	0,02	0,050	1,9
30% MK (MK30_13)	0,164	0,041	0,018	0,047	1,4
40% MK (MK40_16)	0,125	0,038	0,02	0,044	1,2

Uzyskane wartości $\Delta\tau$ od 1,2 MPa do 3,0 MPa stanowią istotny ułamek wartości tarcia τ , podanego w Tabelicy 7.2, około 30%-40%. Na podstawie wzoru (7.7) otrzymuje się więc oszacowanie wartości τ_0 , obliczonej jako różnica wartości τ według modelu Marshalla-Olivera oraz $\Delta\tau$, przy czym uzyskuje się wartości zbliżone do naprężeń tarcia τ_0 , podanych w Tabelicy 7.1, odczytanych z końcowej płaskiej

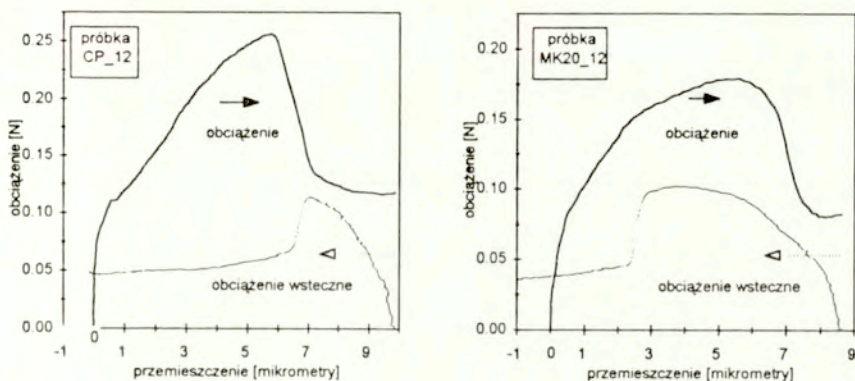
części wykresów przyczepności. Bardziej szczegółowa analiza, wymagająca dokładniejszego określenia dodatkowego składnika naprężeń tarcia $\Delta\tau$ wskutek efektu Poissona, napotyka jednak na barierę niepewności określenia współczynnika tarcia μ . Wspomniana wcześniej niejednoznaczność rozwiązania nieliniowego równania (7.4) nie pozwala na dalej idące wnioski.

Założenie stałych sił oporu wynikających z nierówności powierzchni kontaktu, a nie jako zmiennych np. według [7.18] jest oczywiście uproszczeniem, które można usprawiedliwić jeżeli wartości przemieszczeń włókna względem matrycy wielokrotnie przekraczają charakterystyczną długość nierówności (okres nierówności). Na przykład według [7.33] włókna Nicalon o średnicy $15\mu\text{m}$, stosowane jako zbrojenie matryc ceramicznych, charakteryzowały się amplitudą nierówności $0,01-0,02\mu\text{m}$ i okresem nierówności $0,5\mu\text{m}$. O istnieniu nierówności powierzchni włókna świadczyć może charakterystyczne zachowanie podczas wstecznego wypychania włókna po częściowym jego wypchnięciu pierwotnym (ang. push-back). Jak stwierdzili autorzy pracy [7.25], obserwuje się spadek siły wypychającej do momentu, gdy włókno wróci na pozycję wyjściową (ang. reseating), a następnie wzrost siły wypychającej. Aby zweryfikować to przypuszczenie przeprowadzone zostały dodatkowe badania polegające na powtórnym (wstecznym) przepychaniu uprzednio wypchniętych włókien szklanych ("push-back"), co zilustrowano na rys. 7.20 w postaci mikrofotografii SEM w powiększeniu 3000 razy.



Rys. 7.20 Mikrofotografia włókna szklanego poddanego badaniom wstecznego wypychania z matrycy (powiększenie 3000 x, podziałka = $10\mu\text{m}$)

Na rys. 7.21 przedstawiono przykładowe wyniki zarejestrowane na obu etapach tzn. podczas pierwotnego wypychania włókien oraz wypychania wstecz tych samych włókien. Przedstawione wykresy obciążenia w funkcji przemieszczenia włókna podano w przypadku próbek o matrycach z zaczynu cementowego według Tablicy 6.3 zawierających 20% metakaolinu (ozn. MK20) oraz bez dodatków (ozn. CP). Nie stwierdzono więc występowania zjawiska zwanego "reseating". Wsteczne przemieszczenie włókna względem matrycy wiązało się ze wzrostem obciążenia do poziomu, na którym pierwotnie zatrzymano proces wypychania, a następnie ze spadkiem obciążenia do pewnego stałego poziomu. Końcowy poziom obciążenia włókna w badaniach wstecznego wypychania okazał się niezależny od składu matrycy kompozytów. Po przeliczeniu obciążenia końcowego na jednostkę nominalnej powierzchni kontaktu włókna z matrycą, uzyskano określenie naprężenia tarcia wstecznego τ_{fwb} , którego wartości podano w Tablicy 7.5. Pomimo znacznych rozrzutów można stwierdzić, że niezależnie zawartości metakaolinu i niezależnie od położenia włókna w paśmie, naprężenia tarcia wstecznego τ_{fwb} wynoszą 1.64 ± 0.3 MPa.



Rys. 7.21 Wykresy obciążenia w funkcji przemieszczenia włókna w badaniach wypychania pierwotnego (obciążenie) i wypychania wstecznego (obciążenie wsteczne)

Przedstawione wyniki, jak też wykresy na rys. 7.21, świadczyć mogą o zużyciu powierzchni styku przy dużych przemieszczeniach w procesie wypychania włókien. Pod pojęciem nierówności powierzchni styku można tu rozumieć nie tyle nierówności samej powierzchni szkła, lecz nierówności powierzchni zniszczenia związanej z morfologią szczeliny rozwijającej się wzdłuż powierzchni styku. Według [7.34] w odległości rzędu 3-6 μm od powierzchni włókien szklanych istnieją strefy o wyraźnie niższej

mikrotwardości. Zatem są to potencjalnie najbardziej prawdopodobne obszary pojawienia się szczeliny odspojeniowej. Jak pokazano w Rozdziale 6, dodatek metakaolinu modyfikował strukturę produktów hydratacji obecnych przy powierzchni włókna szklanego, m.in. zastępując wodorotlenek wapnia drobnokrystaliczną fazą CSH. Dlatego wskutek obecności tego dodatku można się spodziewać większej jednorodności strefy kontaktu, a zatem mniejszych początkowych nierówności szczeliny odspojeniowej. Wobec niskich wartości energii odspojenia, mniejszych od 10 N/m, siły tarcia pojawiają się już przy niewielkim obciążeniu wypychającym włókno. Na pierwszym etapie wypychania, w zakresie do obciążenia maksymalnego, praca sił tarcia jest zużyta na pokonanie oporu na nierównościach. W zakresie zbliżonym do obciążenia maksymalnego, w którym przyjmuje się odspojenie włókna na całej długości, rozpoczyna się proces zużycia nierówności powierzchni kontaktu, charakteryzowany szybkim spadkiem obciążenia. Można przypuszczać, że proces wstecznego wypychania włókna związany jest z dalszym zużyciem nierówności i na tym etapie zaawansowanego zużycia efekt mniejszych początkowych nierówności wskutek dodatku metakaolinu nie ma już znaczenia. Dlatego niezależnie od składu matrycy naprężenia tarcia τ_{fpb} dążą do jednakowej wartości.

Tablica 7.5 Naprężenia tarcia wstecznego τ_{fpb} określone w badaniach "push-back" włókien szklanych w matrycach o składzie wg Tablicy 6.3.

Rodzaj matrycy	Położenie włókien w paśmie	
	włókna brzegowe	włókna wewnętrzne
bez dodatków	1,53 ± 0,34 MPa	1,89 ± 0,36 MPa
20% metakaolinu	1,96 ± 0,43 MPa	1,29 ± 0,25 MPa
30% metakaolinu	1,83 ± 0,46 MPa	1,32 ± 0,25 MPa

Chociaż istnieją teoretyczne propozycje sformułowania procesu zużycia, np. [7.18], brak wystarczającej bazy doświadczalnej do podjęcia głębszej interpretacji wyników przyczepności przy uwzględnieniu zużycia. Trzeba zauważyć, że hipoteza zużycia nierówności powierzchni kontaktu implikuje niejednoznaczność pojęcia naprężeń tarcia w procesie wypychania włókien. Do określenia sił tarcia według modelu Marshalla-Olivera, jak również modelu Keransa-Parathasatray, wykorzystuje się wyłącznie początkowy, wzrastający fragment wykresu przyczepności, toteż oczywiste jest, że przy dużych poślizgach siły tarcia redukują się wielokrotnie.

7.6 Podsumowanie i wnioski

Podsumowanie stanu wiedzy w zakresie współpracy włókien szklanych z matrycą cementową ujawniło istotne braki znanych koncepcji charaktryzowania tej współpracy. Zastosowana oryginalna metoda badań przyczepności włókien przez ich wypychanie z matrycy cementowej umożliwiła identyfikację właściwości kontaktowych w odniesieniu do włókien elementarnych. Dzięki wysokiej rozdzielczości metody "push-out" można było wychwycić zmiany właściwości kontaktowych wskutek starzenia próbek oraz wskutek modyfikacji składu matryc cementowych dodatkami pucolanowymi, niemożliwe do wykrycia w badaniach pasm włókien. Uzyskane wykresy siły wypychającej od przemieszczenia włókna w przypadku włókien ze środka pasma różniły się bowiem istotnie od wykresów uzyskanych w przypadku włókien na brzegu pasma: obserwowano niższe siły przyczepności i jednocześnie bardziej stopniowy spadek siły po przekroczeniu wartości siły maksymalnej.

Stwierdzono, że wartości przyczepności maksymalnej τ_m wykazują wyraźną zależność od składu matrycy, tzn. średnie wartości τ_m jednoznacznie zmniejszały o prawie 50% przy wzroście zawartości metakaolinu, a ponadto konsekwentnie są mniejsze w przypadku włókien wewnętrznych niż w przypadku włókien brzegowych. Ponieważ różnice wartości naprężeń przyczepności τ_m wynikające z usytuowania badanych włókien prawie zanikały w przypadku matrycy z zaczynu bez dodatków, można uważać, że proces starzenia matrycy bez dodatków jednakowo wpływał na przyczepność włókien, niezależnie od ich usytuowania w pasmach. Natomiast przy wzroście zawartości meta-kaolinu obserwowano wzrastające różnice przyczepności włókien brzegowych i wewnętrznych, co pozwala ilościowo określić hipotezę o uszczelnianiu przestrzeni między włóknami elementarnymi. Zaobserwowany wpływ składu matrycy na naprężenia tarcie τ_t podczas wypychania włókien szklanych polegał na wyraźnym obniżeniu wartości τ_t ze wzrostem zawartości metakaolinu. Natomiast w wieku 28 dni nie ujawnił się istotny wpływ metakaolinu na naprężeniowe parametry przyczepności.

Przy energetycznym podejściu do interpretacji wyników stwierdzono, że liniowa aproksymacja zależności kwadratu obciążenia od przemieszczenia włókna według modelu Marshalla-Olivera dobrze opisuje otrzymane wyniki. Uzyskane wartości energii powierzchniowej pęknięcia przy ścinaniu w strefie kontaktu zmniejszały się 2,5-3,5 raza ze wzrostem zawartości metakaolinu do 40%. Ze wzrostem zawartości metakaolinu zaobserwowano maks. 2-krotny spadek wartości parametru τ , charakteryzującego naprężenia tarcia na powierzchni kontaktu po odspojeniu. W wyniku oszacowania dodatkowego składnika wskutek efektu Poissona uzyskano wskazanie istotności jego wpływu na wartości tarcia.

Interpretacja wyników według modelu progresywnego odspajania, polegająca na iteracyjnym wyznaczeniu 4 parametrów modelu nieliniowego, nie doprowadziła do uzyskania jednoznacznych

rozwiązań, przez co zacierala się jednoznaczność rozróżnienia próbek o matrycach modyfikowanych dodatkami. Przy założonym ograniczeniu na siły residualne we włóknach, wynikające ze skurczu matrycy, uzyskane wartości energii powierzchniowej pęknięcia w strefie kontaktu, były zbliżone do wartości tej energii według modelu Marshalla-Olivera. Pomimo dobrego odtworzenia kształtu narastającej części wykresu obciążenia w funkcji przemieszczenia końca włókna, do pełniejszego wykorzystania modelu potrzeba pogłębionego zrozumienia skutków skurczu matrycy na naprężenia we włóknach.

Wnioski

Na podstawie pomiarów przyczepności włókien do matryc z zapraw cementowych modyfikowanych dodatkami metakaolinu i diatomitu stwierdzono przyrost maksymalnych naprężeń przyczepności wskutek starzenia wynoszący około 57-143% (średnio 100%) przy włóknach brzegowych, natomiast około 39-127% (średnio 83%) przy włóknach skrajnych. Względny przyrost naprężeń tarciovych wskutek starzenia był nieco mniejszy i wynosił około 44-97% (średnio 70%) przy włóknach brzegowych oraz około 25-62% (średnio 43%) przy włóknach wewnętrznych. Przyrosty τ_m i τ_t wskutek starzenia były wyraźnie wyższe przy włóknach brzegowych, niż przy włóknach wewnętrznych, co ilościowo uzasadnia hipotezę o roli metakaolinu w procesie starzenia kompozytów

Zastosowane modyfikacje składu matryc GRC dodatkami pucolanowymi pozwalały na wyhamowanie wzrostu przyczepności włókien wskutek starzenia, dzięki czemu ograniczone zostały wartości naprężeń osiowych we włóknach. Na podstawie porównania maksymalnych osiowych naprężeń we włóknach i przewidywanej wytrzymałości włókien szklanych cyrkonowych na rozciąganie stwierdzono, że można przeprowadzić klasyfikację matryc kompozytów GRC na trzy grupy, w których można oczekiwać następujących mechanizmów zniszczenia próbek po starzeniu:

- a) zerwanie włókien brzegowych i włókien zewnętrznych (matryca bez dodatków),
- b) zerwanie tylko włókien brzegowych (matryca z metakaolinem w ilości 20%),
- c) brak zrywania, wyweklenie włókien (matryca z metakaolinem w ilości 30% i 40%).

Zaproponowana metoda identyfikacji parametrów przyczepności i ich interpretacji może być wykorzystana do precyzyjnej oceny właściwości strefy styku, a w konsekwencji do racjonalnego kształtowania współpracy włókien z matrycą.

7.7 Publikacje cytowane

- 7.1. Potrzebowski, J., Procesy odspajania i wyweklenia stalowych włókien z matrycy cementowej, Prace IPPT PAN, Nr. 15/1991, Warszawa, 1991, 1995.
- 7.2. Li, Z., Mobasher, B., Shah, S.P., Characterization of interfacial properties in fiber-reinforced

- cementitious composites, *J. American Ceramic Society*, 74, 9, 1991, 2156-64.
- 7.3 Brandt, A.M., *Cement-Based Composites. Materials, Mechanical Properties and Performance*, E&FN SPON, London, 1995, 165-196.
- 7.4 Bartos, P., Bond in fibre reinforced cements and concretes - a review, *Jour. of Cement Composites*, Vol.3, No 3, 1981, 159-177.
- 7.5 Brandt, A.M., Uwagi o przyczepności matrycy cementowej do włókien stalowych w fibrobetonach, *Archiwum Inżynierii Lądowej*, tom 30, zeszyt 2-3, 1984, 327-36.
- 7.6 Burakiewicz, A., Przyczepność włókien do matrycy w kompozytach fibrobetonowych, *Prace IPPT*, Nr 42/79, 1979, 136s.
- 7.7 DeVekey, R.C., Majumdar, A.J., Interfacial bond strength of glass fibre reinforced cement composites, *Jour. Materials Science Letters*, 5, 1970, 183-185.
- 7.8 Laws, V., The glass fiber/cement bond, *Jour. Materials Science*, 21, 1986, 289-96.
- 7.9 Bartos, P., Bond in glass reinforced cements, *Proc. Int. Conf. "Bond in Concrete"*, ed. P. Bartos, Applied Science Publishers, London, 1982, 60-71.
- 7.10 Oakley, D.R., Proctor, B.A., Tensile stress-strain behaviour of glass fiber reinforced cement composites, *Proc. RILEM Symp. Fiber Reinforced Cement and Concrete*, ed. A.Neville, Construction Press, Hornby, Lancaster, 1975, 347-59.
- 7.11 Sokołowski, M., On a one-dimensional model of the fracture process, *Rozpr. Inż.*, 25, Nr.2, 1977.
- 7.12 Jarzębowski, A., On the modelling of fibre pull-out forces in composites, *Brittle Matrix Composites 1*, red. A.M.Brandt, I.H.Marshall, Elsevier Applied Science, London, 1986, 371-81.
- 7.13 Marshall, D.B., Oliver, W.C., Measurement of interfacial mechanical properties in fiber-reinforced ceramic composites, *Jour. American Ceramic Society*, 70, 8, 1987, 542-48.
- 7.14 Gao, Y.-Ch., Mai, Y.-W., Cotterell, B., Fracture of fiber-reinforced materials, *Jour. of Applied Mathematics and Physics (ZAMP)*, 39, 1988, 550-72.
- 7.15 Hsueh, C.-H., Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites, *Materials Science and Engineering*, A123, 1990, 1-11 oraz 67-73.
- 7.16 Kerans, R.J., Parthasarathy, T.A., Theoretical analysis of the fiber pullout and pushout tests, *Jour. American Ceramic Society*, 74, 7, 1991, 1585-96.
- 7.17 Liang, C., Hutchinson, J.W., Mechanics of the fiber pushout test, *Mech. Mater.*, 14, 1993, 207-21.
- 7.18 Stupkiewicz, S., Modelowanie poślizgów i rozwoju uszkodzeń w strefie kontaktu ciał sprężysto-plastycznych, *Praca doktorska, IPPT PAN, Warszawa, 1996, 171s.*
- 7.19 Mróz, Z., Stupkiewicz, S., Hysteretic effects and progressive delamination at composite

- interfaces, in: Proc. IUTAM Symp. Microstructure-Property Interactions in Composite Materials, ed. R. Pyrz, Kluwer Academic Publ, 1995, 247-64.
- 7.20 Janczak, J., Stackpole, R., Bürki, G., Rohr, L., The use of push-out technique for determination of interfacial properties of metal-matrix composites, 17th Int. SAMPE Europe Conference "Success of Materials by Combination", Basel, 28-30 May, 1996, 417-427.
- 7.21 West, J.M., Majumdar, A.J., Strength of glass fibres in cement environments, *J. Materials Science Letters*, 1, 1982, 214-216.
- 7.22 Larbi, J.A., The cement paste-aggregate interfacial zone in concrete, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, 1991, 127p.
- 7.23 Huang, C.M., Zhu, D., Cong, X.-D., Kriven, W.M., Loh, R.R., Huang, J., Carbon-coated-glass-fiber-reinforced cement composites: I, Fiber pushout and interfacial properties, *Jour. American Ceramic Society*, 80, 9, 1997, 2326-32.
- 7.24 Marshall, D.B., Oliver, W.C., An indentation method for measuring residual stresses in fiber-reinforced ceramics, *Materials Science and Engineering*, A126, 1990, 95-103.
- 7.25 Parthasarathy, T.A., Marshall, D.B., Kerans, R.J., Analysis of the effect of interfacial roughness on fiber debonding and sliding in brittle matrix composites, *Acta metall. mater.*, 42, 1994, 3773-84.
- 7.26 Lea, F.M., The chemistry of cement and concrete, Edward Arnold Publ., London, 1956, 637s.
- 7.27 Armstrong, J.H., Rawal, S.P., Misra, M.S., Measurement of residual stresses in graphite-Al and graphite-Mg composites by acoustic emission techniques, *Mat. Science Eng., A* 126, 1990, 119-24.
- 7.28 Hsueh, C.H., Ferber, M.K., Evaluation of residual axial stresses and interfacial friction in Nicalon fibre-reinforced macro-defect-free cement composites, *Jour. Materials Science*, 28, 1993, 2551-56.
- 7.29 Mehta, P.K., Natural pozzolans, in "Supplementary Cementing Materials for Concrete", ed. V.M.Malhotra, Minister of Supply and Services Canada, 1987, 1-33.
- 7.30 Kurdowski, W., *Chemia cementu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1991, 479s.
- 7.31 Kurdowski, W., Duszak, S., Dyczek, J., Pichór, W., The influence of the PVA fibre reinforcement on the properties of HAC matrix subjected to internal stresses, in: *Brittle Matrix Composites 5*, A.M.Brandt, V.C.Li and I.H.Marshall eds., Bigraf and Woodhead Publ., Warsaw 1997, 460-468.
- 7.32 Daniel, A.M., Elizalde, M.R., Janczak, J., Residual stress and Poisson expansion effects on the fibre-matrix interfacial properties measured in fibre push tests, in: 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, Cocoa Beach, 7-11 Jan. 1996, 8p.
- 7.33 Larson, M.C., Miles, H.F., On the effects of friction, roughness and toughness of interfacial sliding in brittle composites, *Mechanics of Materials*, 27, 1998, 77-89.
- 7.34 Bartos, P.J.M., Zhu, Z., Effect of microsilica and acrylic polymer treatment on the ageing of GRC, *Cement and Concrete Composites*, 18, 1996, 31-39.

8. Modelowanie odkształcalności granicznej kompozytów GRC przy zginaniu

8.1 O celowości analizy odkształcalności granicznej

Według propozycji Komitetu Technicznego 229 Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN/TC 229 "Precast Concrete Products", [8.1]) klasyfikację kompozytów GRC przeprowadza się na podstawie trzech parametrów określonych w standardowych badaniach na zginanie [8.2]:

- granica proporcjonalności przy zginaniu f_{cr} ,
- wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu f_{tg} ,
- odkształcalność graniczna przy zginaniu ϵ_u .

Klasyfikację prowadzi się w stopniach co 2 MPa w odniesieniu do f_{cr} i f_{tg} , oraz co 0,5 % w odniesieniu do ϵ_u . Na przykład: GRC 10/20/4,0 oznacza materiał o następujących właściwościach, gwarantowanych z prawdopodobieństwem 95%. $f_{cr} \geq 10$ MPa, $f_{tg} \geq 20$ MPa oraz $\epsilon_u \geq 4$ %. Powyższe wartości odnoszą się do wyników badań na zginanie po 28 dniach wykonanych w ramach kontroli jakości produkcji. W zależności od rodzaju zastosowań elementów GRC i w zależności od składu kompozytu, można oczekiwać, że parametry f_{tg} i ϵ_u zależą od czasu, w szczególności od długości przechowywania w środowisku wilgotnym lub w warunkach naturalnych klimatu europejskiego. Współczynniki γ_{a1} i γ_{a2} (współczynniki bezpieczeństwa uzależnione od rodzaju zastosowania elementu) określają zmienność w czasie f_{tg} i ϵ_u w porównaniu do wartości określonych po 28 dniach dojrzewania [8.3]:

$$\gamma_{a1} = \frac{f_{zg}(t \rightarrow \infty)}{f_{zg}(t=28dni)} \quad \gamma_{a2} = \frac{\epsilon_u(t \rightarrow \infty)}{\epsilon_u(t=28dni)} \quad (8.1)$$

Współczynniki te są uzależnione od następujących czynników:

- długość eksploatacji elementów,
- warunki klimatyczne podczas eksploatacji,
- skład kompozytu,

które były przedmiotem szczegółowej analizy w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy. Wszystkie trzy parametry f_{cr} , f_{tg} i ϵ_u objęte były zakresem badań opisanych w Rozdziale 5.

Aktualny zakres zastosowań kompozytów GRC obejmuje przede wszystkim elementy "nienośne", które nie przenoszą żadnych obciążeń użytkowych, jedynie swój własny ciężar i ewentualnie obciążenie wiatrem, jak w przypadku elementów elewacji budynków. Zatem przy projektowaniu materiału i wymiarowaniu elementów GRC zapewnienie ich nośności albo jest zbędne

albo nie nastęcza zasadniczych trudności, np. gdy nośność powinna być zapewniona w krótkim, określonym czasie (elementy deskowań traconych) i w przypadku elementów stosowanych wewnątrz budynków (płyty podłóg podwójnych). Zapewnienie funkcjonalności użytkowej poprzez ograniczenie odkształceń do poziomu dopuszczalnego jest natomiast z reguły istotnym kryterium przy projektowaniu. Jest to oczywiste w przypadku wysokich wymagań estetycznych stawianych elementom z GRC (panele elewacyjne/dekoracyjne), od których oczekuje się niezarysowanej powierzchni licowej [8.4]. Nawet niekonstrukcyjne elementy budowlane poddane są oddziaływaniom klimatycznym, które mogą być źródłem powstania znacznych naprężeń w wypadku ograniczenia możliwości odkształceń. Odkształcenia elementu określa suma odkształceń wskutek obciążenia oraz odkształceń wywołanych zmianą warunków wilgotnościowych, zmianą temperatury, skurczem i pęczaniem. Jak podano w [8.3], maksymalne odkształcenia przy zginaniu w stanie granicznym użytkowania są w zakresie 0,2-0,5%. W rezultacie zmian wilgotności powstają odkształcenia rzędu 0,5-1,2%, natomiast zmiany temperatury wywołują odkształcenia nawet do 1,5%. Ogólnie można stwierdzić, że odkształcenia wywołane zmianami temperatury i wilgotności są tego samego rzędu, co odkształcenia wskutek obciążeń zewnętrznych. Ilustruje to ważność każdego z typów oddziaływań w sytuacji ograniczenia swobody odkształceń elementu ze względów konstrukcyjnych.

Zarówno w praktyce amerykańskiej [8.5], jak też europejskiej [8.6], ważnym etapem procesu wymiarowania elementów GRC jest sprawdzenie stanu użytkowania przez obliczenie odkształceń i porównanie z obliczeniową wartością odkształcalności granicznej. Zatem wyznaczenie odkształcalności granicznej GRC w funkcji składu kompozytu jest istotnie potrzebne do projektowania i optymalizacji materiału.

8.2 Stan wiedzy

W piśmiennictwie technicznym brak zależności określających odkształcalność graniczną kompozytów cementowych zbrojonych rozproszonymi włóknami szklanymi w funkcji składu i starzenia materiału. Znane są natomiast modele analityczne pozwalające na oszacowanie odkształcalności kompozytów cementowych zbrojonych włóknami ciągłymi [8.7], [8.8], związanej z wystąpieniem tzw. wielokrotnego zarysowania (ang. multiple cracking). Modele te stanowią podstawę do formułowania rozwiązań w przypadku rzeczywistych struktur zbrojenia włóknistego, tj. w przypadku kompozytów zbrojonych rozproszonymi włóknami nieciągłymi (krótkimi).

Jak pokazano w Rozdziale 3, odkształcalność graniczna kompozytu to jedna z miar szeroko rozumianej odporności na pękanie materiału, przeciwstawianej jego kruchości. Na wykresie rozciągania

elementów próbnych z kompozyzów GRC odróżnia się zakres odkształceń liniowo-sprężystych, ograniczonych odcięcią ϵ_{lc} , a następnie zakres odkształceń niesprężystych ograniczonych odcięcią ϵ_m . Odkształcenie niesprężyste kompozytów GRC interpretuje się na podstawie zjawiska wielokrotnego zarysowania [8-9], tj. opisuje się jako skutek pojawienia się licznych rys (pęknięć). Pomimo istnienia takich nieciągłości materiału stosuje się pojęcie "odkształcenia", dopóki nie wystąpi globalna lokalizacja zniszczenia w postaci makrorysy i osłabienie materiału. Zakończenie procesu wielokrotnego zarysowania materiału i początek osłabienia materiału identyfikuje się z charakterystycznym punktem wykresu rozciągania czy zginania, w którym obciążenie osiąga wartość maksymalną. Zarówno wartość umownego naprężenia (wytrzymałości) oraz odkształcenia w tym punkcie wykresu zginania mają istotne znaczenie do oceny materiałów GRC.

Według teorii ACK (od nazwisk autorów Aveston-Cooper-Kelly), wartość odkształcenia granicznego ϵ_m odpowiadającego zakończeniu wielokrotnego zarysowania jest funkcją odległości między rysami [8,7], [8,10] i zawiera się w następujących granicach:

$$\epsilon_{lc} \left(1 + \frac{1}{2} \alpha\right) < \epsilon_m < \epsilon_{lc} \left(1 + \frac{3}{4} \alpha\right) \quad (8.2)$$

Bezwymiarowy współczynnik α oraz odkształcenie przy zarysowaniu ϵ_{lc} określone są następująco:

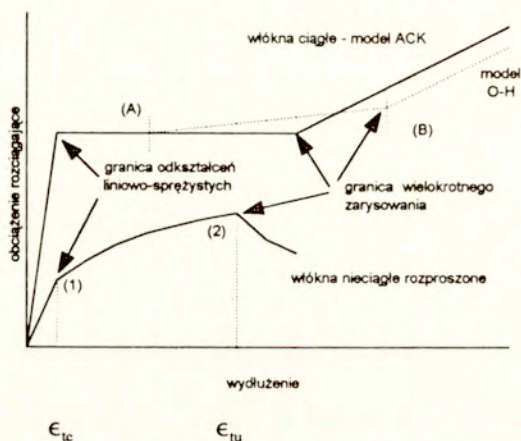
$$\alpha = \frac{E_m V_m}{E_f V_f} \quad \epsilon_{lc} = \left[\frac{12 \tau \gamma_m E_f V_f^2}{E_c^* E_m^2 r_f V_m} \right]^{1/3} \quad (8.3)$$

gdzie E_m i E_f oznaczają odpowiednio moduł Younga matrycy i włókien, V_m i V_f oznaczają odpowiednio względną objętość matrycy i włókien, r_f - promień włókna, τ - przyczepność włókien do matrycy, γ_m - energia powierzchniowa pęknięcia matrycy, E_c^* - współczynnik odkształcalności kompozytu w zakresie wielokrotnego zarysowania. Powyższe zależności dotyczą kompozytów zbrojonych włóknami ciągłymi zorientowanymi w kierunku naprężeń głównych. Model ACK został także zaadaptowany do kompozytów z włóknami krótkimi poprzez zastosowanie współczynników korekcyjnych, [8,11], [8,12], redukujących zawartość włókien w kompozycie do tzw. zawartości efektywnej, tzn. zmniejszających liczbę włókien aktywnych w procesach dysypacji energii. Odkształcenie graniczne kompozytu zbrojonego włóknami nieciągłymi określono następująco:

$$\epsilon_{lc} \left(1 + \frac{\alpha}{2K_o K_s}\right) < \epsilon_m < \epsilon_{lc} \left(1 + \frac{3\alpha}{4K_o K_s}\right) \quad (8.4)$$

gdzie $K_0 < 1$ jest współczynnikiem uwzględniającym wpływ orientacji włókien, $K_1 < 1$ oznacza natomiast współczynnik uwzględniający wpływ długości włókien ze względu na niepełną przyczepność wzdłuż długości i niejednakowej przyczepności włókien w pasmach. Empirycznie wyznaczone wartości współczynników K_0 i K_1 w odniesieniu do kompozytów cementowych z włóknami ze szkła cyrkonowego [8.12] wynosiły: $0,2 < K_0 < 0,45$, $0,45 < K_1 < 0,7$ (iloczyn $K_0 K_1$ mieścił się w granicach 0,2-0,3). Stwierdzono znaczne zróżnicowanie współczynników korekcyjnych, niezbędnych aby dopasować powyższą zależność do wyników badań doświadczalnych.

Modyfikację teorii ACK w odniesieniu do kompozytów zbrojonych włóknami ciągłymi przedstawili Ohno i Hannant [8.8] (w skrócie: model O-H), dopuszczając wystąpienie zniszczenia wskutek ścinania włókien. Schemat zniszczenia może odpowiadać obserwowanemu w przypadku włókien polipropylenowych oddzieleniu rdzenia włókna od jego powłoki zewnętrznej. Schematyczny wykres naprężenia rozciągającego w funkcji wydłużenia kompozytu poddanego osiowemu rozciąganiu pokazano linią przerywaną na rys. 8.1 w zestawieniu z wykresem wg teorii ACK.

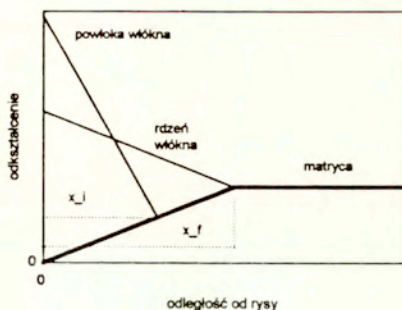


Rys. 8.1 Schematyczny wykres rozciągania kompozytu zbrojonego włóknami ciągłymi (model ACK - [8.7], model O-H [8.8]) oraz zbrojonego włóknami rozproszonymi

W punkcie oznaczonym (B) odpowiadającym zakończeniu procesu wielokrotnego zarysowania odkształcenie kompozytu ϵ_{tuB} określa następujący wzór:

$$\epsilon_{tuB} = \left(1 + 0,659 \frac{\alpha(1-\beta)}{\zeta} \right) \epsilon_{tc} \quad (8.5)$$

gdzie β oznacza stosunek sił ścinania przenoszonych w obszarze kontaktu rdzenia z powłoką włókna do sił ścinania przenoszonych w obszarze kontaktu powłoki włókna z matrycą, ζ - stosunek grubości powłoki włókna do jego promienia. Na rys. 8.2 przedstawiono schemat rozkładu odkształceń w przekroju kompozytu po wystąpieniu zarysowania. Schemat ilustruje przyjętą koncepcję podziału obciążeń przenoszonych przez powłokę włókna i rdzeń włókna. Zastosowanie powyższego wzoru przy malejących wartościach β z przedziału $\langle 0,1 \rangle$ daje wyższe wartości ϵ_{tu} niż obliczenia według pierwotnego wzoru ACK.



Rys. 8.2 Rozkład odkształceń w kompozycie po wystąpieniu zarysowania w funkcji odległości od rysy (x_l oraz x_f oznaczają długość odcinka włókna, na którym następuje transfer naprężeń stycznych, odpowiednio dla powłoki włókna i rdzenia włókna)

Inną modyfikację teorii ACK, obejmującą kompozyty zbrojone włóknami krótkimi, rozproszonymi, zaproponowano w pracy Tjiptobroto [8.13], rozwiniętej także w [8.14] i [8.15]. Przyjęto zależność obciążenia elementu rozciąganego od jego odkształcenia w formie wykresu przedstawionego schematycznie na rys. 8.1, odpowiadającego charakterystyce fibrobetonu wysokowartościowego (ang. high performance fibre concrete) według [8.16]. Na podstawie bilansu energii związanej z elementarnymi mechanizmami zniszczenia kompozytu zaproponowano następujący wzór na odkształcenie graniczne ϵ_{tu} :

$$\epsilon_{tu} = \epsilon_{ic} - \frac{3}{8}A + \sqrt{A \left[A \left(\frac{9}{64} + \frac{11}{24}B \right) - \epsilon_{ic} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4}B \right) \right] + \epsilon_{ic}^2 \left(1 - \frac{1}{2}B \right) + \frac{2V_f G_d}{E_c^* r_f}} \quad (8.6)$$

$$A = \frac{\tau_f l_f}{E_f r_f} \quad B = \frac{E_f V_f}{E_c^*}$$

gdzie τ_t oznacza stałe naprężenie tarcia między włóknem i matrycą, natomiast G_d oznacza energię delaminacji (odspojenia) włókna od matrycy przy ścinaniu. Doświadczalną weryfikację powyższych koncepcji przedstawiono w odniesieniu do kompozytów o matrycach cementowych DSP (ang. densified ultrafine particles) zbrojonych mikro-włóknami stalowymi przy zawartościach włókien od 3% do 12%, a także w odniesieniu do kompozytów zbrojonych włóknami węglowymi i polipropylenowymi. Stwierdzono dobrą zgodność wartości odkształcenia obliczonego wg wzoru (8.6) i zmierzonego w badaniach próbek zginanych oraz próbek rozciąganych [8.17].

Fenomenologiczny opis zginania kompozytów cementowych wykazujących wzmocnienie ECC (ang. engineered cementitious composites) przedstawiono w [8.18]. Przyjmując odcinkowo-liniowy rozkład naprężeń w przekroju zginanym uzyskano wzór na odkształcenie na powierzchni rozciąganej elementu zginanego ϵ_{zg} w następującej postaci:

$$\epsilon_{zg} = \epsilon_{zg}(\sigma_{tu}, \epsilon_{tu}, \sigma_{tc}, \epsilon_{tc}, \sigma_{cp}, \epsilon_{cp}, \chi) \quad (8.7)$$

gdzie σ i ϵ oznaczają parametry modelu konstytutywnego ("t" - rozciąganie, "c" - ściskanie), natomiast χ oznacza stosunek wysokości części przekroju rozciąganego w którym zachodzi mikropęknięcie do wysokości całego przekroju elementu zginanego (pełną postać wzoru wraz ze szczegółowymi objaśnieniami podaje praca źródłowa). Identyfikując zniszczenie elementu zginanego z osiągnięciem odkształcenia na rozciąganej powierzchni elementu równego ϵ_m , wyznacza się graniczną wartość χ_u i następnie wyznacza się wytrzymałość na zginanie f_{zg} . Porównanie z wynikami doświadczeń obejmujących kompozyty zbrojone włóknami polietylenowymi pozwoliło autorom pracy [8.18] na weryfikację przyjętych założeń, m.in. o liniowym rozkładzie odkształceń oraz o odcinkowo-liniowym rozkładzie naprężeń w przekroju zginanym. Według przewidywań, wzrost wytrzymałości na zginanie można uzyskać nie tylko poprzez wzrost wytrzymałości na rozciąganie osiowe i wzrost naprężenia rysującego przy rozciąganiu, ale też poprzez wzrost odkształcenia granicznego ϵ_m . Zatem predykcja wytrzymałości na zginanie kompozytów cementowych ze wzmocnieniem wymaga wyznaczenia odkształcalności granicznej.

Podsumowując powyższe uwagi trzeba stwierdzić, że znane zależności teoretyczne, określające odkształcalność graniczną kompozytów cementowych zbrojonych włóknami ciągłymi i włóknami krótkimi, nie uwzględniają specyfiki mechanizmów zniszczenia kompozytów GRC. Niemniej jednak mogą stanowić bazę do predykcji odkształcalności granicznej, a także wytrzymałości na zginanie kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, w sposób przybliżony, aczkolwiek umożliwiając projektowanie materiału. Aby wykorzystać wzory (8.5) lub (8.6) do obliczenia odkształcenia

granicznego kompozytów GRC niezbędne jest wprowadzenie modyfikacji, ujmujących efekty starzenia, efekty składu matrycy oraz efekty pasm włókien. Adekwatność omówionych modeli teoretycznych oraz propozycję modyfikacji przedstawiono w kolejnym rozdziale wykorzystując wyniki własnych doświadczeń.

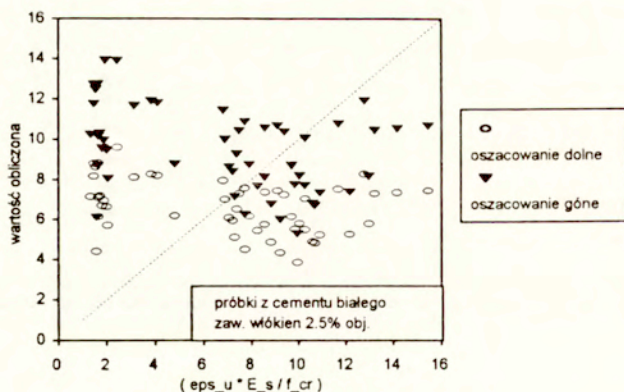
8.3 Ocena przydatności modeli teoretycznych

8.3.1 Model ACK

Aby ocenić adekwatność predykcji odkształcalności granicznej ϵ_w wg modelu ACK do kompozytów cementowych z włóknami szklanymi, wzór (8.2) został przekształcony do następującej postaci:

$$\left(1 + \frac{1}{2} \alpha\right) < \frac{\epsilon_w}{\epsilon_{lc}} < \left(1 + \frac{3}{4} \alpha\right) \quad (8.8)$$

Do weryfikacji powyższej zależności wykorzystano wyniki badań doświadczalnych opisanych w Rozdziale 5, uzyskanych przy zginaniu. Przyjęto zatem, że stosunek odkształcenia granicznego do odkształcenia rysującego przy rozciąganiu jest równy stosunkowi odkształceń na rozciąganej powierzchni próbek zginanych. Na podstawie wartości ϵ_w podanych w Tablicach 5.12-5.18 oraz f_{cr} i E_c podanych w Tablicach 5.19-5.25 wyznaczono stosunek odkształcenia granicznego przy zginaniu i odkształcenia rysującego przy zginaniu, określonego ilorazem granicy odkształceń liniowych f_{cr} i modułu sprężystości E_c . Przy założeniu modułu sprężystości włókien $E_f=73$ GPa obliczono wartości parametru α przyjmując odpowiednią wartość V_f spośród stosowanych : 0,019, 0,025 lub 0,030. Na rys. 8.3 przedstawiono wyniki obliczeń w formie zależności między stosunkiem $(\epsilon_w E_c / f_{cr})$ oraz obliczonymi wartościami dolnego i górnego ograniczenia w nierówności (8.8). W przypadku prawidłowej predykcji, linia idealnej korelacji (linia przerywana) powinna przechodzić pomiędzy odpowiednimi parami symboli, oznaczającymi dolne ("kółko") i górne ("trójkąt") oszacowanie wg teorii ACK. Predykcja okazała się nieprawidłowa, podobnie jak modyfikacja w postaci współczynników korekcyjnych, jak we wzorze (8.4). Zastosowanie współczynników korekcyjnych <1 wywołuje równoległe przesunięcie górnego i dolnego oszacowania w kierunku wyższych wartości. Można wprawdzie wyznaczyć empirycznie współczynniki korekcyjne doprowadzając do prawidłowej predykcji w obszarze wysokich wartości odkształceń, ale traci się jednocześnie możliwość prawidłowej predykcji przy niskich wartościach odkształceń. Według koncepcji stosowania współczynników korekcyjnych, wzrost przyczepności włókien do matrycy, obserwowany skutek starzenia kompozytu, powinien znaleźć odzwierciedlenie w bardziej efektywnym wykorzystaniu włókien w pasmach, a więc we wzroście



Rys. 8.3 Zależności między doświadczalnie wyznaczonym stosunkiem ($\epsilon_u E_s / f_{cr}$) oraz obliczonymi wartościami dolnego i górnego ograniczenia w nierówności (8.8)

współczynnika K_s i w konsekwencji we wzroście odkształcenia granicznego kompozytu. Jest to oczywiście sprzeczne z obserwacjami doświadczalnymi.

8.3.2 Model Ohno-Hannanta

W celu sprawdzenia przydatności koncepcji Ohno i Hannanta, przyjęto, że istnieje analogia między mechanizmem zniszczenia odpowiadającym oddzieleniu rdzenia włókna od jego powłoki zewnętrznej i mechanizmem zniszczenia teleskopowego w przypadku włókien szklanych w pasmach. Wzór (8.5) przekształcono do następującej postaci:

$$\beta = 1 - \frac{\zeta}{0,659\alpha} \cdot \left(\frac{\epsilon_{ru}}{\epsilon_{rc}} - 1 \right) \quad (8.9)$$

Parametr ζ określono jako stosunek liczby włókien brzegowych N_b w paśmie do liczby wszystkich włókien elementarnych w paśmie N_{el} :

$$\zeta = \frac{N_b}{N_{el}} \quad (8.10)$$

Na podstawie mikrofotografii pasm włókien przedstawionych w Rozdziale 7 przyjęto, że kształt pasma można aproksymować elipsą lub prostokątem. Wobec $N_{el} \geq 50$ wybrano aproksymację kształtem prostokąta o stosunku boków 3:1 i przy założeniu upakowania włókien w formie przylegających kwadratów otrzymano następujący stosunek liczby włókien brzegowych N_b do liczby wszystkich włókien w paśmie N_{el} :

$$\zeta = \frac{4\left(\frac{2}{3}\sqrt{N_{fi}} - 1\right)}{N_{fi}} \quad (8.11)$$

Zatem ζ wynosi 0,30, 0,23 lub 0,17 odpowiednio w przypadku $N_{fi} = 50, 100$ i 200 . Wykorzystując jak poprzednio wyniki badań na zginanie, stosunek (ϵ_u/ϵ_w) zastąpiono stosunkiem zmierzonych wartości $(\epsilon_u E_s / f_{ct})$, natomiast wartości α wyznaczono podstawiając $E_c=73$ GPa, $E_m=E_s$, natomiast w miejsce V_f zastosowano efektywną zawartość włókien, określoną iloczynem nominalnej zawartości włókien i współczynnika efektywności kierunkowej na podstawie pracy [8.19]:

$$V_f^{ef} = V_f^{nom} \cdot \frac{2}{\pi} \quad \text{dla 2-D} \quad (8.12)$$

przy czym symbol 2-D oznacza jednorodny rozkład włókien na płaszczyźnie. W przypadku rozkładu pośredniego między 2-D i 3-D, co jest prawdopodobne w przypadku, gdy długość włókien jest bliska grubości próbek, współczynnik efektywności kierunkowej włókien można określić jako wartość średnią $(2/\pi)$ oraz $1/2$, wynoszącą 0,57.

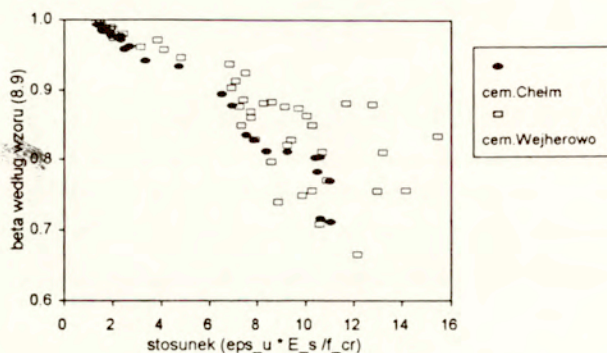
Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 8.4 w formie zależności między doświadczalnie określonym stosunkiem $(\epsilon_u E_s / f_{ct})$ oraz obliczonymi wartościami β wg wzoru (8.9). Każdy z symboli oznacza wartość średnią serii liczącej od 4 do 6 próbek. Przedstawione wyniki dotyczące próbek wykonanych z cementu Chełm układają się wzdłuż prostej, którą można aproksymować następującym wzorem (przy $r^2 = 0,96$):

$$\beta = 1,025 - 0,025 \frac{\epsilon_u \cdot E_s}{f_{cr}} \quad (8.13)$$

Zmniejszenie wartości parametru β oznaczające zwiększenie udziału włókien brzegowych w przenoszeniu obciążeń, odpowiada wzrostowi odkształceń związanych z wielokrotnym zarysowaniem. Doświadczalnie wyznaczone wartości β dla próbek wykonanych z cementu Wejherowo charakteryzują się większymi rozrzutami, niemniej przedstawiony opis teoretyczny jest w zasadzie adekwatny do obserwowanych zjawisk w kompozytach cementowych z włóknami szklanymi.

8.3.3 Model Tjiptobroto

Jak pokazano w [8.13]-[8.15], energia związana z odspajaniem włókien i tarciami ma decydujący wpływ na odkształcenie niesprężyste kompozytu związane ze zjawiskiem wielokrotnego zarysowania. W bilansie pracy sił zewnętrznych i energii wewnętrznej, akumulowanej w zakresie odkształceń niesprężystych, tzn. między punktami (1) i (2) na rys. 8.1, uwzględnione zostały następujące składowe:



Rys. 8.4 Zależność między doświadczalnie wyznaczonym stosunkiem ($\epsilon_u E_s / f_{cr}$) oraz obliczonymi wartościami β według wzoru (8.9)

$$\Delta W = \Delta U_f + \Delta U_{fr} + U_{db} \quad (8.14)$$

gdzie ΔW - przyrost pracy sił zewnętrznych wskutek wydłużenia próbki między (1) i (2), odpowiadającego wydłużeniu włókien wskutek "mostkowania" rys, ΔU_f - przyrost energii odkształcenia włókien wskutek "mostkowania" rys, ΔU_{fr} - praca sił tarcia włókien o matrycę, wywołana poślizgiem włókien, czyli różnicą odkształcenia włókien i matrycy, U_{db} - energia odspojenia włókien, niezbędna do zniszczenia sprężystych wiązań między włóknami i matrycą. Przedstawiona koncepcja sumowania energii pochłanianej w rozmaitych elementarnych procesach zniszczenia kompozytu, pomimo poprawnych założeń, nie została wykorzystana prawidłowo. Przy wyprowadzaniu wzorów na składowe energii występujące w powyższym wzorze popełniono pomyłki i niejasne były niektóre przekształcenia. Na przykład formułując wzór na pracę tarcia przy poślizgu pojedynczego włókna, [8.15] wzór (5), wyrażono ją w [N]. Mnożąc tę wielkość przez liczbę włókien, wyrażoną w [1/m²] uzyskano określenie całkowitej pracy tarcia w [J/m²], a więc w sposób nieuzasadniony. Inne nieścisłości ujawniły się też w formie niezgodności wymiarowej składników wzoru na krytyczną zawartość włókien, [8.14] wzór (13), wyprowadzoną na podstawie tych samych wzorów podstawowych. Niezgodność tą zauważono już wcześniej w pracach [8.16] i [8.20]. Wzór (8.6) zatem jest nieścisły.

Przy wyprowadzeniu wzoru (8.14) przyjęto założenie, że włókna są "krótkie", tzn. średnia długość zakotwienia włókna w matrycy, wynosząca $l/4$, jest zawsze mniejsza niż niezbędna długość zakotwienia l_w (ewentualnie "długość transferowa" - ang. transfer length). Niezbędną długość

zakotwienia odpowiadającą długości odcinka, na którym powinny zostać zmobilizowane siły tarcia między włóknem i matrycą, oblicza się na podstawie warunku równowagi sił, uzyskując wzór:

$$l_{tr} = \frac{\sigma_f \cdot d_f}{4 \cdot \tau_f} \quad (8.15)$$

gdzie τ_f oznacza naprężenia tarcia na odspojonym odcinku włókna, d_f - średnica włókna, natomiast σ_f - naprężenia rozciągające we włóknie. Jeżeli średnia długość zakotwienia $l/4$ jest mniejsza niż l_{tr} , wówczas siły tarcia działają na całej długości zakotwienia, aby zrównoważyć siłę rozciągającą we włóknie. Przeciwna sytuacja, tj. $l_{tr} < l/4$ może powstać przy małych średnicach włókien lub wysokich naprężeniach tarcia między włóknem i matrycą. Wówczas siły tarcia wystąpią tylko na fragmencie długości zakotwienia, natomiast dalsza część włókna może sprężysto współpracować z matrycą. Na podstawie przedstawionych wyników badań przyczepności włókien można założyć taką sytuację w odniesieniu do GRC, a zatem niezbędne są znaczne modyfikacje wzoru (8.6), toteż, uwzględniając wspomniane wcześniej nieścisłości, zbudne jest sprawdzanie przydatności tego wzoru w odniesieniu do przedmiotowych kompozytów GRC.

8.4 Propozycja sposobu wyznaczania odkształcalności granicznej GRC

Ponieważ poprzednio opisane modele nie są adekwatne do opisu odkształcalności granicznej GRC podjęto próbę sformułowania sposobu jej wyznaczania, wykorzystując bilans energetyczny wg wzoru (8.14) i niektóre założenia przyjęte w modelu Tjiptobroto, a także pomysł Ohno i Hannanta, polegający na rozróżnieniu rdzenia i powłoki włókna. Ponadto wprowadzono modyfikacje uwzględniające specyfikę starzenia GRC na podstawie obserwacji doświadczalnych opisanych w poprzednich rozdziałach. Składniki bilansu energii w zakresie wielokrotnego zarysowania, tj. w zakresie między punktami (1) i (2) na rys.8.1, zostały zdefiniowane i zidentyfikowane przy następujących założeniach.

Założenia

1) Model współpracy włókien z matrycą

W procesie wielokrotnego zarysowania kompozytów GRC następuje akumulacja energii zniszczenia poprzez mechanizmy odspajania włókien od matrycy i tarcia włókien przy ich wyciąganiu z matrycy. Powstrzymywanie rozwoju zarysowań w matrycy zachodzi poprzez odspajanie włókien łączących przeciwległe strony szczeliny, a następnie tarcie towarzyszące poślizgom włókien względem matrycy. Przyjęty model współpracy włókna z matrycą odpowiada jednowymiarowemu modelowi sprężystego paska na podłożu z tarcieniem o energii delaminacji Γ_1 (model Marshalla-Olivera, por. Rozdział 7).

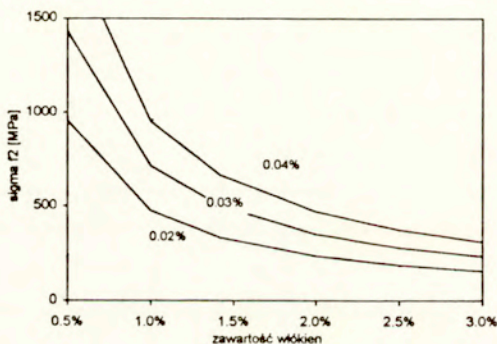
Przyjmuje się, że energia delaminacji Γ , oraz naprężenia tarcia τ_f są parametrami materiałowymi uzależnionymi od struktury wewnętrznej kompozytu.

2) Wytrzymałość na rozciąganie włókien

Na podstawie równowagi sił wewnętrznych w przekroju elementu rozciąganego przy i po zarysowaniu matrycy można wyznaczyć naprężenia rozciągające σ_{f2} we włóknie po zarysowaniu matrycy według wzoru:

$$\sigma_{f2} = E_f \epsilon_{fc} (1 + \alpha) \quad (8.16)$$

Przyjmując przykładowe wartości liczbowe, adekwatne do przypadku kompozytów GRC, obliczono wartości σ_{f2} i wyniki przedstawiono na rys. 8.5. Przy niskiej wytrzymałości włókien szklanych na rozciąganie, jak w przypadku włókien E narażonych na korozję alkaliczną, obliczone naprężenia rozciągające we włóknach pojawiające się przy zarysowaniu matrycy mogą przewyższyć ich wytrzymałość, co oznaczałoby zerwanie włókien. Przy wytrzymałości elementarnych włókien szklanych powyżej 850 MPa, spodziewanej w przypadku szkła cyrkonowego, nie należy oczekiwać ich zrywania w momencie zarysowania matrycy, jeżeli efektywna zawartość włókien przekracza ok. 1,2%.



Rys. 8.5 Zależność naprężeń rozciągających σ_{f2} we włóknach od zawartości włókien i wartości odkształcenia rysującego ϵ_{fc} ($E_f=73$ GPa, $E_m=24$ GPa)

Biorąc pod uwagę wytrzymałość elementarnych włókien szklanych f_{fn} oblicza się tzw. krytyczną długość zakotwienia włókna w matrycy l_{zc} , tj.

$$l_{zc} = \frac{f_{fn} \cdot d_f}{4 \cdot \tau_f} \quad (8.17)$$

Jeżeli średnia długość zakotwienia włókna jest większa od l_{zc} , to pojawia się zjawisko zrywania włókien przy rozciąganiu. Analogicznie definiuje się wartość tzw. krytycznych naprężeń tarcia τ_{fc} ,

wprowadzonych w pracy [8.24].

3) Rozkład naprężeń we włóknach w chwili pierwszego zarysowania matrycy (σ_n) oraz na końcu procesu wielokrotnego zarysowania (σ_n)

W zakresie sprężystym naprężenia we włóknach określa następujący wzór na podstawie modelu Coxa, opisanego np. w pracy [8.21]:

$$\sigma_{f_l}(x) = E_f \epsilon_{ic} + \frac{\alpha E_f \epsilon_{ic} \left(\frac{1}{2} - \cosh\left(n \frac{l}{d_f}\right) \right)}{\sinh\left(n \frac{l}{d_f}\right)} \sinh\left(n \frac{x}{r}\right) + \alpha E_f \epsilon_{ic} \cosh\left(n \frac{x}{d_f}\right) \quad (8.18)$$

$$n = \sqrt{\frac{E_m}{E_f (1 + \nu_m) \ln \frac{R}{r_f}}} \quad R = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\frac{1}{4} \pi d_f^2}{V_f}}$$

gdzie ν_m oznacza współczynnik Poissona matrycy, wprowadzone wcześniej oznaczenia r_f i d_f to promień i średnica włókna. Poprzez różniczkowanie powyższej funkcji po zmiennej x uzyskuje się wzór określający rozkład naprężeń stycznych wzdłuż długości włókna. Szczegółowe objaśnienie powyższej zależności można znaleźć np. w pracy [8.22], natomiast na potrzeby analizowanego problemu niezbędne jest obliczenie następujących dwóch całek:

$$\int_0^{\frac{l}{4}} \sigma_{f_l}^2(x) dx = (E_f \epsilon_{ic})^2 \frac{l}{4} \quad \int_0^{\frac{l}{4}} \frac{\sigma_{f_l}(x)}{E_f} dx = \epsilon_{ic} \frac{l}{4} \quad (8.19)$$

Uproszczenie przy całkowaniu polegało na pominięciu wyrazów mniej znaczących.

Po odspojeniu naprężenia działające między włóknem i matrycą mają charakter naprężeń tarcia o wartości τ_p jednakowej wzdłuż odspojonego włókna. Naprężenia osiowe we włóknach σ_{f_2} , określone na podstawie równania równowagi na odcinku $l/2$, przedstawia następujący wzór:

$$\sigma_{f_2} = \frac{\tau_f}{r_f} (l - 2x) \quad (8.20)$$

gdzie x oznacza odległość od rysy. Na podstawie tego wzoru obliczono wartości następujących całek:

$$\int_0^{\frac{l}{4}} \sigma_{f_2}^2(x) dx = \frac{7}{48} \frac{\tau_f^2 l^3}{r_f^2} \quad \int_0^{\frac{l}{4}} \frac{\sigma_{f_2}(x)}{E_f} dx = \frac{3}{16} \frac{\tau_f l^2}{E_f r_f} \quad (8.21)$$

Wyznaczenie składników wzoru (8.14)

Przyjmując na tym etapie stałą obliczeniową długość zakotwienia, równą średniej długości zakotwienia $l/4$ wyznaczono składniki wzoru (8.14) i podano w formie umożliwiającej przesłedzenie wyprowadzeń. Zawartość włókien V_f traktowana jest jako zawartość efektywna według zależności (8.12). Przyrost energii odkształcenia włókien wskutek "mostkowania" rys, ΔU_f , określono wzorem:

$$\Delta U_f = \left[\int_0^{\frac{l}{4}} E_f \epsilon_{fz}^2(x) dx - \int_0^{\frac{l}{4}} E_f \epsilon_{fn}^2(x) dx \right] \cdot 2 \cdot V_f \quad (8.22)$$

gdzie odkształcenia włókien określają wzory $\epsilon_{fn} = \sigma_{fn} / E_f$ oraz $\epsilon_{fz} = \sigma_{fz} / E_f$, przy czym σ_{fn} i σ_{fz} dane są wzorami (8.18) i (8.20). Po uwzględnieniu wartości całek (8.19) i (8.21) uzyskuje się:

$$\Delta U_f = \frac{V_f}{E_f} \left[\frac{7}{48} \frac{\tau_f^2 l^3}{r_f^2} - (E_f \epsilon_{fc})^2 \frac{l}{4} \right] \quad (8.23)$$

Pracę sił tarcia włókien o matrycę, ΔU_{fr} , wywołaną poślizgiem włókien, określono na podstawie następującej zależności:

$$\Delta U_{fr} = \frac{V_f}{\pi r_f^2} \cdot 2 \pi r_f \cdot \int_0^{\frac{l}{4}} \tau_f \Delta v(x) dx \quad (8.24)$$

gdzie Δv oznacza przemieszczenie włókna względem matrycy, wynikające z różnicy odkształceń włókna i matrycy:

$$\Delta v = \int \left(\frac{\sigma_{fz}(x)}{E_f} - \epsilon_{fc} \right) dx \quad (8.25)$$

przy czym σ_{fz} określone jest wzorem (8.20). Po wykonaniu całkowania otrzymuje się:

$$\Delta U_{fr} = \frac{V_f l^2 \tau_f}{4 r_f^2} \left(\frac{5}{12} \frac{\tau_f l}{E_f r_f} - \frac{1}{2} \epsilon_{fc} \right) \quad (8.26)$$

Energję odspojenia włókien, U_{db} , niezbędną do zniszczenia sprężystych wiązań między włóknami i matrycą obliczono w postaci następującego iloczynu:

$$U_{db} = \frac{V_f}{\pi r_f^2} \cdot 2 \pi r_f \cdot \frac{l}{4} \cdot 2 \cdot \Gamma_l \quad (8.27)$$

a po uproszczeniu:

$$U_{db} = \frac{V_f l \Gamma_l}{r_f} \quad (8.28)$$

przy czym Γ_1 oznacza energię delaminacji (odspojenia) włókna od matrycy przy ścinaniu.

Przyrost pracy sił zewnętrznych wskutek wydłużenia próbki, ΔW , odpowiadającego wydłużeniu włókien wskutek "mostkowania" rys, obliczono na podstawie koncepcji modelu ACK rozwiniętej w [8.13] według następującego wzoru:

$$\Delta W = E_c^* \epsilon_{nc} \Delta l \quad \text{gdzie } \Delta l = \frac{l}{4} \cdot 2 \cdot \int_0^{\frac{l}{4}} [\epsilon_{f2}(x) - \epsilon_{f1}(x) + \epsilon_{nc} - \epsilon_{lc}] dx \quad (8.29)$$

Ponieważ odkształcenia włókien określają wzory $\epsilon_{n1} = \sigma_{n1} / E_f$ oraz $\epsilon_{n2} = \sigma_{n2} / E_f$, natomiast q_1 i q_2 są dane zależnościami (8.18) i (8.20), po obliczeniu przyrostu długości Δl myślowo wyodrębnionego elementu elementu materiału o długości $l/2$, uzyskując następujący wzór na pracę sił zewnętrznych:

$$\Delta W = E_c^* \epsilon_{nc} l \left(\frac{3}{8} \frac{\tau_f l}{E_f r_f} - \epsilon_{lc} + \frac{1}{2} \epsilon_{nc}^2 \right) \quad (8.30)$$

Po podstawieniu wzorów określających składniki energii i pracę występujące w równaniu (8.14) i wykonaniu przekształceń otrzymuje się:

$$\epsilon_{nc} - \epsilon_{lc} \approx - \frac{3 \tau_f l}{8 E_f r_f} + \sqrt{\left(\frac{3 \tau_f l}{8 E_f r_f} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{V_f (\tau_f l)^2}{E_f E_c^* r_f^2} + \frac{2 V_f \Gamma_1}{E_c^* r_f}} \quad (8.31)$$

Przybliżoną postać wyrażenia uzyskano pomijając wyrazy małe niższego rzędu, tj. zawierające czynnik ϵ_{nc} mniejszy o dwa rzędy wielkości od ilorazu $(\tau_f / E_f r_f)$. Z uwagi na konieczność uwzględnienia zjawiska zrywania włókien szklanych wzór przekształcono do postaci następującej:

$$\epsilon_{nc} - \epsilon_{lc} \approx - \frac{3 \tau_f Y l_z}{2 E_f r_f} + \sqrt{\left(\frac{3 \tau_f Y l_z}{2 E_f r_f} \right)^2 + \frac{8 V_f (\tau_f Y l_z)^2}{E_f E_c^* r_f^2} + \frac{2 V_f \Gamma_1}{E_c^* r_f}} \quad (8.32)$$

wprowadzając oznaczenie $l_z = Y \cdot (l/4) = Y \cdot l_z^*$, gdzie na podstawie wzoru (8.17) funkcja Y jest związana z krytyczną długością zakotwienia:

$$Y = 1 \quad \text{dla } l_z^{*cr} = 0.25 l \leq l_{zc}$$

$$Y = \frac{l_{zc}}{0.25 l} \quad \text{dla } l_z^{*cr} > l_{zc} \quad (8.33)$$

Identyfikacja parametrów i porównanie z wynikami doświadczeń

Aby sprawdzić możliwość zastosowania wzoru (8.32) do aproksymacji wyników uzyskanych przy zginaniu próbek GRC, założono, że $(\epsilon_{nc} - \epsilon_{lc})$ w przybliżeniu równa się różnicy odkształcenia granicz-

nego przy zginaniu ϵ_u i odkształcenia rysującego przy zginaniu, określonego ilorazem f_{cr} oraz E_s . Przyjęto ponadto, że współczynnik odkształcalności E_c^* można oszacować na podstawie wyników zginania cyklicznego wg wzoru empirycznego podanego w Rozdziale 5:

$$E_c^* = E_s \left[1 - 2,487 \left[1 - \left(\frac{f_{cr}}{\epsilon_u E_s} \right)^{0,15} \right] \right] \quad (8.34)$$

Przyjęcie odkształcenia granicznego ϵ_u przy zginaniu na podstawie wartości f_{cr}/E_s oraz parametrów mikrostruktury kompozytu wymaga więc rozwiązania równania (8.32) w sposób iteracyjny, bowiem współczynnik odkształcalności E_c^* jest uzależniony od niewiadomej ϵ_u . Sprawdzenie przydatności wzoru w odniesieniu do 28-dniowych wyników badań GRC przeprowadzono podstawiając następujące parametry:

- właściwości włókien: średnica $d_f = 0,0014$ mm, długość $l = 12$ mm, moduł Younga $E_f = 73$ GPa,
- obliczeniowa długość zakotwienia l_z równa $l/4$ (przed starzeniem),
- naprężenia tarcia między włóknami i matrycą τ_f na podstawie wyników badań przedstawionych w Rozdziale 7: w wieku 28 dni $\tau_f = 1,25$ MPa dla włókien brzegowych i włókien wewnętrznych,
- energia delaminacji włókien od matrycy przy ścinaniu Γ_i wg modelu Marshalla-Olivera [8.22] na podstawie wyników podanych w Rozdziale 7 średnio dla włókien brzegowych i wewnętrznych wg wzoru:

$$\Gamma_i = 2,45 \cdot (1 - 1,63 m_{me}) \quad [N/m] \quad (8.35)$$

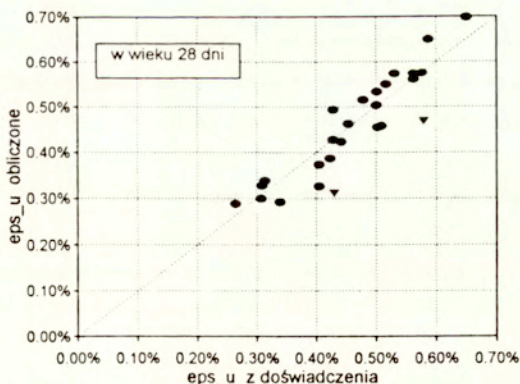
gdzie m_{me} oznacza zawartość metakaolinu wysokoreaktywnego zastępującego cement,

- efektywna zawartość włókien V_f według wzoru (8.17) przy czym $V_f^{nom} = 1,9\%$, $2,5\%$ lub $3,0\%$,
- Ponadto przyjęto, że efektywność działania dodatku diatomitu i metakaolinu jest proporcjonalna do ich aktywności pucolanowej. Zatem na podstawie wyników badań w Rozdziale 5 przyjęto:

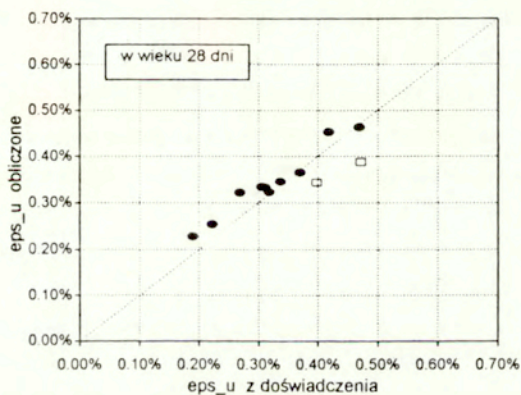
$$m_{me} = m_{mk} + 0,6 m_{dia} \quad (8.36)$$

gdzie m_{mk} - masa metakaolinu wysokoreaktywnego, m_{dia} - masa diatomitu, natomiast współczynnik 0,6 odpowiada wyznaczonemu stosunkowi aktywności pucolanowej tych dodatków.

Wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 8.5 i 8.6 odkładając na osi poziomej doświadczalnie określoną wartość ϵ_u , a na osi pionowej wartość obliczoną ze wzoru (8.32). Każdy z punktów odpowiada średniej wartości z badań doświadczalnych 4-6 próbek badanych w wieku 28 dni. Zgodność jest dobra, zważając na liczne założenia upraszczające i dosyć duży rozrzut wyników badań eksperymentalnych. Niepewności oszacowania wyników dotyczących próbek z cementu Wejherowo mieściły się w granicach od -0,06% do 0,11%, przy czym największe niedokładności stwierdzono w odniesieniu do wyników próbek o najmniejszej zawartości włókien, wynoszącej 1,9% (wskazanych symbolami



Rys. 8.5 Porównanie wyników obliczeń odkształcalności granicznej według wzoru (8.32) z wynikami badania próbek kompozytów GRC z cementu Wejherowo w wieku 28 dni



Rys. 8.6 Porównanie wyników obliczeń odkształcalności granicznej według wzoru (8.32) z wynikami badania próbek kompozytów GRC z cementu Chełm w wieku 28 dni

trójkątnymi na rys. 8.5). Gorszą dokładność oszacowania można prawdopodobnie przypisać lepszej dystrybucji włókien, bardziej zbliżonej do jednorodnego układu płaskiego, niż przy wyższych zawartościach włókien.

W odniesieniu do grupy próbek wykonanych z cementu Chełm, przyjęto te same parametry modelu, z wyjątkiem wyjściowych naprężeń tarcia, przyjętych na poziomie 1,1 MPa. Było to

uzasadnione nieco mniejszym wskaźnikiem w/c. Niepewności oszacowania wyników w tej serii próbek mieściły się w granicach od -0,05% do 0,08%. Względnie największy niedomiary oszacowania stwierdzono w odniesieniu do próbek kompozytów modyfikowanych jednocześnie dodatkiem metakaolinu i emulsji akrylowej (wskazanych symbolami kwadratów na rys. 8.6). Oznaczało to pewne niedocenienie tych kompozytów, co oczywiście wynikało z braku danych dotyczących wpływu zawartości emulsji akrylowej na parametry przyczepności włókien.

Założenie jednakowej długości zakotwienia włókien w przypadku analizy próbek w wieku 28 dni było uzasadnione na podstawie obliczenia niezbędnej wytrzymałości włókien na rozciąganie przy użyciu wzoru (8.15); spełnienie warunku $f_n > 1,1 \text{ GPa}$ jest oczywiste w przypadku włókien ze szkła cyrkonowego (por. Tabl. 2.3).

Aby wykorzystać wzór (8.32) w odniesieniu do wyników badań po starzeniu przyjęto następujące parametry dotyczące kompozytu i jego składników po starzeniu:

- wytrzymałość włókien na rozciąganie: co najmniej 0,85 GPa,
- energia delaminacji włókien od matrycy przy ścinaniu Γ_1 wg podanego już wzoru (8.35), natomiast naprężenia tarcia między włóknami i matrycą według następujących wzorów:

$$\begin{aligned} \tau_f &= 3,7(1 - 0,95 m_{me}) & [MPa], \text{ włókna wewnętrzne} \\ \tau_{fb} &= 4,1(1 - 0,95 m_{me}) & [MPa], \text{ włókna brzegowe} \end{aligned} \quad (8.37)$$

gdzie m_{me} oznacza zawartość metakaolinu wysokoreaktywnego zastępującego cement;

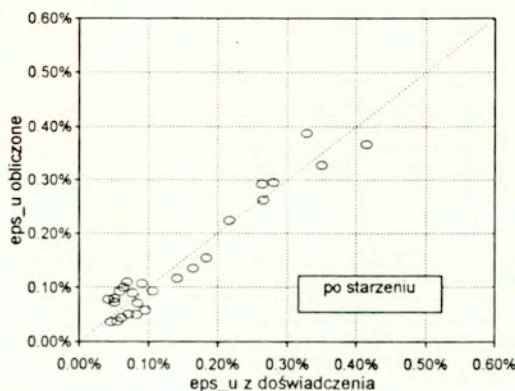
- przyjęto liniową zmienność naprężeń tarcia między włóknami i matrycą w obrębie pasma włókien, którego kształt aproksymowano elipsą o stosunku promieni 3:1; obliczony udział włókien brzegowych, pośrednich i wewnętrznych w zależności od liczby włókien elementarnych N_n podano w Tabelicy 8.1

Tabelica 8.1 Względny udział włókien brzegowych, pośrednich i wewnętrznych w paśmie w zależności od liczby włókien elementarnych

Liczba włókien elementarnych	Względny udział włókien				
	brzegowe	pośrednie I	pośrednie II	pośrednie III	wewnętrzne
50	0.52	0.39			0.09
100	0.38	0.32	0.25		0.05
200	0.27	0.24	0.21	0.18	0.09

- przyjęto krytyczną wartość naprężeń tarcia τ_t równą 3,3 MPa, co oznacza, że wystąpienie większych wartości naprężeń tarcia w obszarze pasma powoduje zerwanie włókien tzn. zawartość włókien zmniejsza się o ułamek włókien zerwanych.

Wyniki obliczeń dotyczących próbek z cementu Wejherowo po starzeniu przedstawiono na rys. 8.7 odkładając na osi poziomej doświadczalnie określone wartości ϵ_u . Jak na poprzednich wykresach, każdy z punktów odpowiada średniej wartości z badań doświadczalnych 4-6 próbek. Różnice między obliczonymi i zmierzonymi wartościami ϵ_u mieszczą się w granicach od -0,05% do +0,06%. Zatem zgodność jest dobra, z wyłączeniem zakresu bardzo małych wartości odkształcenia granicznego, tzn. gdy $\epsilon_u < 2 E_v/f_{cr}$. Jest to zrozumiałe z uwagi na wcześniejsze uproszczenia polegające na pominięciu wyrazów małych niższego rzędu. Takie same różnice między obliczonymi i zmierzonymi wartościami ϵ_u stwierdzono na próbkach GRC z cementu Chełm, co potwierdza poprawność oszacowania odkształcalności granicznej zaproponowanym sposobem.



Rys. 8.7 Porównanie wyników obliczeń odkształcalności granicznej według wzoru (8.32) z wynikami badania próbek kompozytów GRC z cementu Wejherowo po starzeniu

Kolejnym ograniczeniem modelu jest pominięcie różnic wytrzymałości włókien ze szkła CemFil oraz NEG. Było to uzasadnione nieznacznymi różnicami zawartości ZrO_2 w składzie szkła (por. Tabl 2.1), która ma decydujący wpływ na długotrwałą wytrzymałość włókien szklanych.

Pomimo wspomnianych ograniczeń opisu, można uważać, że zaproponowany sposób określania odkształcalności granicznej GRC pozwala na aproksymację wyników doświadczalnych z dobrą dokładnością. Poprzez uwzględnienie w sposób jawny parametrów mikrostruktury kompozytów uzależnionych od ich składu model może być wykorzystany do projektowania i optymalizacji tych materiałów ze względu na odkształcalność graniczną.

8.5 Podsumowanie i wnioski

Do projektowania i optymalizacji składu kompozytów GRC istotnie potrzebna jest metoda wyznaczania odkształcalności granicznej kompozytów, która, obok wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, stanowi ich cechę, wyznaczającą obszary potencjalnych zastosowań. Znane modele analityczne, pozwalające na oszacowanie odkształcenia granicznego, odpowiadającego wystąpieniu zjawiska wielokrotnego zarysowania według koncepcji teorii ACK, okazały się nieprzydatne.

Do sformułowania nowej propozycji sposobu oszacowania odkształcalności granicznej GRC w postaci wzoru (8.32) wykorzystano bilans pracy sił zewnętrznych i energii akumulowanej w elementarnych procesach zniszczenia materiału. Uwzględniono zaobserwowane doświadczalnie mechanizmy zniszczenia pasm włókien poprzez wywlekanie z matrycy, zrywanie oraz zniszczenie teleskopowe. Uzyskano dobrą zgodność oszacowania odkształcalności granicznej z wartościami uzyskanymi doświadczalnie na próbkach GRC badanych w wieku 28 dni oraz po starzeniu.

Zaproponowany sposób określania odkształcalności granicznej GRC pozwala na aproksymację wyników doświadczalnych z dobrą dokładnością. Poprzez uwzględnienie w sposób jawny parametrów mikrostruktury kompozytów uzależnionych od ich składu model może być wykorzystany do projektowania i optymalizacji tych materiałów ze względu na odkształcalność graniczną. Dzięki temu możliwe jest racjonalne wykorzystanie potencjału włókien szklanych, co ma istotne znaczenie techniczne i ekonomiczne, bowiem koszt mikrozbrojenia włókniściego jest na ogół największym składnikiem kosztów materiałowych.

8.6 Publikacje cytowane

- 8.1 Faucon, P., Beinish, H., European standarization of glass-fibre reinforced cement (GRC), Proc. International Congress of GRCA, Cambridge, April 14-16, 1998, Suppl papers - paper 2, 8p.
- 8.2 CEN, Precast concrete products - Test method for glass-fibre reinforced cement, EN 1170-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7, Comité Européen de Normalisation, Bruxelles, 1997 (pr PN-EN 1170-1 do 7).
- 8.3 Curiger, P., Bemessen von Bauteilen aus Glasfaserbeton, Betonwerk+Fert., 60, H.7, 1994, 59-67.
- 8.4 Brooks, A., Element design guide - external walls: 8 GRC, Architects Jour., Aug. 13, 1986, 43-48.
- 8.5 Meyer, A., Konstruktions- und Bemessungsregeln für Glasfaserbeton, Betonwerk und Fertigteile-Technik, H.10, 1990., 8p.
- 8.6 Jacobs, M.J.N., Strain capacity as a design criterion, Proc. Durability of Glass Fiber Reinforced Concrete Symposium, ed. S.Diamond, PCI, Chicago, 1985, 327-336.
- 8.7 Aveston, J., Cooper, G.A., Kelly, A., Single and multiple fracture, The properties of fibre

- composites, Conf. Proc. National Physics Lab., IPC Science and Technol. Press, 1971, 15-24.
- 8.8 Ohno, S., Hannant, D.J., Modelling the stress-strain response of continuous fiber reinforced cement composites, *ACI Materials Journal*, Vol. 91, No. 3, 1994, 306-312.
- 8.9 Abramowicz, M., Ostromięcki, A., Mechanizm przenoszenia obciążenia rozciągającego przez kompozyt szklocementowy, *Konf. Nauk. Wyd. IL PW, WKC, Warszawa, 1977, Tom 1, 11-33.*
- 8.10 Aveston, J., Mercer, R.A., Sillwood, J.M., Fibre reinforced cements - scientific foundations for specifications, *Composites - Standards, Testing and Design, National Physical Laboratory Conference, April 1974, IPC Science and Technology Press, Guildford, 1974, 93-103.*
- 8.11 Laws, V., Stress/strain curve of fibrous composites, *Jour. Mater. Sc. Letters*, Vol. 6, 1987, 675-678.
- 8.12 Proctor, B.A., The stress-strain behaviour of glass-fibre reinforced cement composites, *Journal of Materials Science*, Vol. 21, 1986, 2441-48.
- 8.13 Tjiptobroto, P., Tensile strain hardening of high performance fiber reinforced cement-based composites, PhD Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 1990, 182p.
- 8.14 Tjiptobroto, P., Hansen, W., Tensile strain hardening and multiple cracking in high performance cement-based composites containing discontinuous fibres, *ACI Mat. Jour.*, 90, No. 1, 1993, 16-25.
- 8.15 Tjiptobroto, P., Hansen, W., Mechanism for tensile strain hardening in high performance cement-based fiber reinforced composites, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 13, 1991, 265-273.
- 8.16 Naaman, A.E., Reinhardt, H.W., Characterization of high performance fiber reinforced cement composites - HPFRCC, in: *High Performance Fiber Reinforced Cement Composites (HPFRCC-95)*, ed. A.E. Naaman and H.W. Reinhardt, E&FN Spon, London 1996, 1-24.
- 8.17 Al-Shannag, M.J.M., Tensile behaviour of fiber reinforced DSP cement, PhD Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 1995, 213p.
- 8.18 Maalej, M., Li, V.C., Flexural/tensile-strength ratio in engineered cementitious composites, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 6, No. 4, 1994, 513-528.
- 8.19 Kasperkiewicz, J., Struktura wewnętrzna a procesy pęknięcia w kompozytach z kruchą matrycą, *Prace IPPT PAN*, Nr 39/83, 1983, 239s.
- 8.20 Brandt, A.M., Kucharska, L., Pitch-based carbon fibre reinforced concretes, in: *Materials for the New Millennium*, edited by K.P. Chong, ASCE, New York, 1996, 271-280.
- 8.21 Robinson, I.M., Robinson, J.M., Review - The influence of fibre aspect ratio on the deformation of discontinuous fibre-reinforced composites, *Journal of Materials Science*, 29, 1994, 4663-77.
- 8.22 Bentur, A., Mindess, S., *Fibre reinforced cementitious composites*, Elsevier, London 1990, 279p.
- 8.23 Marshall, D.B., Oliver, W.C., Measurement of interfacial mechanical properties in fiber-reinforced ceramic composites, *Jour. American Ceramic Society*, 70, 8, 1987, 542-48.
- 8.24 Kelly, A., *Strong solids*, Clarendon Press, Oxford, 1973, 285s.

9. Wnioski końcowe

Słonność do kruchego pkania kompozytów cementowych, nazywana w skrócie kruchością, jest ważną cechą, charakteryzującą przydatność użytkową tych materiałów. W wielu elementach konstrukcyjnych i niekonstrukcyjnych należy unikać stosowania materiału o niedostatecznej odporności na pkanie. Jako konwencjonalne miary odporności na kruche pkanie, przeciwstawianej kruchości materiału, stosuje się najczęściej energię pkania, odkształcalność graniczną i wytrzymałość na uderzenie.

Matryce cementowe są kruche, a kruche pkanie wynika z małej wytrzymałości na rozciąganie i obecności mikroszczelin i zarysowań. Stosowanie zbrojenia włóknistego w celu ograniczenia i kontrolowania propagacji rys jest więc potrzebne, stąd uzasadniona jest potrzeba analizy efektywności zbrojenia włóknami. Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że w przypadku kompozytów cementowych GRC znajomość związków między strukturą i ich kruchością jest niedostateczna.

Słonność do kruchego pkania kompozytów cementowych z włóknami szklanymi ujawnia się niską wytrzymałością na uderzenie, niską energią pkania i niewielką odkształcalnością graniczną przy zginaniu. Określenie kruchości materiału możliwe jest przy zastosowaniu odpowiednich metod badawczych, pozwalających na wyznaczenie umownych, znormalizowanych miar odporności na pkanie, natomiast zawodzi w tym przypadku konwencjonalne porównanie wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie, stosowane w przypadku betonów zwykłych. Specyfika kompozytów GRC polega na tym, że dopiero w wyniku procesów starzenia może pojawić się słonność kompozytu do kruchego pkania (*ang. embrittlement*), niewykrywalna w badaniach doraźnych.

Pomimo zastosowania włókien ze szkła o podwyższonej odporności na alkalia kompozyty cementowe z włóknami szklanymi mogą wykazywać słonność do kruchego pkania, ujawniając się po starzeniu. Niedostateczna odporność na pkanie GRC jest uwarunkowana zmianą proporcji między wytrzymałością włókien na rozciąganie i naprężeniami we włóknach, powstającymi jako efekt transferu obciążeń z matrycy po jej zarysowaniu. A zatem przypadek kruchego pkania zachodzi, gdy wskutek dobrej przyczepności włókien do matrycy cementowej powstają we włóknach wysokie naprężenia rozciągające. Równocześnie niską odporność kompozytu na pkanie powoduje istnienie koncentratorów naprężeń w strefie styku włókien z matrycą.

Z punktu widzenia zastosowań praktycznych istotna jest odporność na pkanie wyrażona znormalizowanymi miarami, które można wykorzystać w projektowaniu i optymalizacji. Zapewnienie wysokiej odporności na pkanie GRC, rozumianej w sensie energii pkania, wskaźników odporności na pkanie i odkształcalności granicznej przy zginaniu, wymaga celowego kształtowania właściwości strefy styku włókien z matrycą. W badaniach udało się zidentyfikować powiązania między strukturą

i właściwościami. Stwierdzono niewielkie wartości energii powierzchniowej pęknięcia przy ścinaniu w strefie styku włókien szklanych z matrycą cementową. Współpraca włókien z matrycą realizuje się przede wszystkim poprzez siły tarcia, pojawiające się po odspojeniu, uwarunkowane geometrycznymi nierównościami powierzchni poślizgu oraz siłami docisku. Istnieje krytyczna wartość naprężeń tarcia włókien i matrycy, której nie można przekroczyć z uwagi na możliwość zerwania włókien. Występowanie różnych mechanizmów zniszczenia GRC, polegających na zrywaniu włókien lub ich wyciąganiu z matrycy oraz w postaci zniszczenia mieszanego (teleskopowego), wiąże się z pojawieniem się w zaczynie wokół włókien fazy uwodnionych krzemianów wapniowych o rozmaitym stosunku molowym Si/Ca oraz kryształów portlandytu.

Najprostszym sposobem kontrolowania kruchości kompozytów GRC jest zwiększanie zawartości włókien. Jednak takie działanie nie ma sensu bez uwzględnienia zjawiska zwiększenia skłonności do kruchego pęknięcia materiału wskutek starzenia, a także wpływa na pogarszanie się jakości matrycy. Zwiększenie odporności na pęknięcie można uzyskać poprzez kontrolowane zmniejszenie przyczepności włókien do matrycy, czyli zwiększenie poślizgów między włóknami i matrycą. W wyniku badań zaproponowano osiągnięcie tego przez zastosowanie wysokoreaktywnych dodatków pucolanowych zastępujących część cementu, lecz pozbawionych twardych ziarn o średnicach mniejszych niż przeciętna odległość między włóknami elementarnymi w pasmach. Wzmocnienie efektu można uzyskać przy zastosowaniu dodatku żywicznego w postaci emulsji akrylowej.

Na podstawie obserwacji struktury i wyników badań w skali mikro oraz w skali makro stwierdzono, że zastosowane w pracy metody badawcze były adekwatne do oceny kruchości i trwałości kompozytów GRC. Badania przyczepności w skali elementarnych włókien szklanych stanowiły niezbędne ogniwo łączące wyniki badań makroskopowych właściwości GRC z wynikami mikroskopowych obserwacji struktury i mikroanalizy rentgenowskiej.

Do projektowania i optymalizacji tych materiałów ze względu na odkształcalność graniczną można wykorzystać zaproponowany sposób określania odkształcalności GRC, uwzględniający w sposób jawny parametry mikrostruktury kompozytów. Przez optymalizację składu kompozytów możliwe jest racjonalne wykorzystanie mikrobrojenia w postaci włókien szklanych.

Główne elementy oryginalne w niniejszej pracy można zestawzić w sposób następujący:

1. Opracowano nową metodę badania wytrzymałości na uderzenie wraz ze sposobem interpretacji wyników, sprawdzoną i zastosowaną do próbek kompozytów z włóknami szklanymi.
2. Opracowano nowe kompozycje matryc przy zastosowaniu naturalnych i sztucznych dodatków pucolanowych, a także zbadano odporność na pęknięcie i trwałość wykonanych kompozytów,

wykorzystując standardowe metody przyspieszonego starzenia.

3. Zidentyfikowano elementarne mechanizmy zniszczenia GRC i ich związki z mikrostrukturą zaczynów w otoczeniu włókien szklanych. Przez zastosowanie mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską uzyskano nowe wyniki analizy mikrostruktury zaczynów modyfikowanych dodatkami pucolanowymi, pozwalające uzasadnić obserwowaną w badaniach różnorodność mechanizmów zniszczenia. Zidentyfikowano powiązania mikrostruktury z efektami procesów starzenia, tj. ze zmiennością makroskopowych właściwości kompozytów z upływem czasu.
4. Zastosowano oryginalną metodę badania przyczepności "push-out", nie stosowaną dotąd do matryc cementowych i włókien o średnicach kilkunastu mikronów. Uzyskano nowe wyniki ilościowe dotyczące rzeczywistej przyczepności elementarnych włókien szklanych do matryc cementowych modyfikowanych dodatkami pucolanowymi. Wykorzystano dwa opisy zjawisk współpracy włókien z matrycą do interpretacji wyników doświadczeń
5. Stwierdzono ograniczenia przydatności znanych modeli odkształcalności kompozytów włóknistych. Zaproponowano ulepszony opis, uwzględniający w sposób jawny parametry mikrostruktury, a uzyskane wyniki wpływają decydująco na możliwości i zakres praktycznych zastosowań GRC przy wykorzystaniu wyników doświadczalnych.
6. Stwierdzono, że przez właściwy dobór składników matrycy i wybór odpowiednich włókien, można uzyskać kompozyt o znacznie powiększonej trwałości w sensie zachowania odporności na pękanie.

Uzyskane i przedstawione wyniki badań wskazują, że rozszerzenie zakresu zastosowań omawianych materiałów wymaga dalszych intensywnych studiów, zarówno od strony teoretycznej jak i doświadczalnej. Szczególnie dużo uwagi warto poświęcić pogłębieniu poznania zjawisk zużycia powierzchni styku włókien z matrycą cementową, ważnych w przypadku zmiennych obciążeń. Na podstawie uzyskanych wyników można także uzasadnić potrzebę produkowania włókien ze szkła o jeszcze wyższej odporności na alkalia w zaczynie. Bez zaprezentowanego rozwiązania problemu uszczelniania przestrzeni między włóknami elementarnymi efektywność stosowania takich włókien byłaby ograniczona.

Interesującym wątkiem nie podjętym w tej pracy pozostaje koncepcja kontrolowania procesu karbonizacji zaczynu cementowego w celu zmniejszenia zasadowego odczynu wody w porach i w efekcie zmniejszenia ryzyka korozji alkalicznej. Taki pomysł wydaje się obiecujący również w aspekcie przeciwdziałania tzw. efektowi cieplarnianemu na świecie. Od strony metodycznej potrzebny jest dalszy rozwój metod przyspieszonego starzenia przez porównanie z wynikami badań starzenia naturalnego, w szczególności w odniesieniu do zupełnie nowych kompozycji materiałowych.

Załącznik 1 Właściwości fizyko-chemiczne składników kompozytów

Tablica Z1.1 Właściwości fizyczne i skład chemiczny cementu portlandzkiego białego 45 II D 0 (Cementownia Wejherowo, wyniki badań laboratorium zakładowego w kilku kolejnych miesiącach)

Cechy fizyczne		Numer kolejnej partii cementu					
		I	II	III	IV	V	
powierzchnia właściwa	cm ² /g	4411	3807	4027	3882	3852	
stopień białości	%	81,9	82,0	83,3	83,0	82,9	
początek wiązania	min	230	225	105	70	80	
koniec wiązania	min	445	450	360	460	420	
Wytrzymałość: 3 dni	MPa	37,0	34,3	37,6	38,1	36,2	
	7 dni	MPa	50,3	53,5	53,0	53,0	51,2
	28 dni	MPa	70,2	73,7	68,4	67,5	66,9
Skład chemiczny							
SiO ₂	%	20,90	20,99	20,59	20,58	20,62	
Al ₂ O ₃	%	3,79	3,75	3,83	3,79	3,83	
Fe ₂ O ₃	%	0,37	0,40	0,40	0,37	0,31	
CaO	%	66,67	66,67	67,06	67,06	67,06	
MgO	%	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	
SO ₃	%	2,82	2,87	2,69	2,67	2,56	
Straty prażenia	%	2,30	2,28	2,28	2,70	2,51	
Części nierozp.	%	0,21	0,20	0,11	0,22	0,10	

Tablica Z1.2 Właściwości fizyczne i skład chemiczny cementu portlandzkiego niskoalkalicznego 45 NA (Cementownia Chełm, średnie wyniki badań laboratorium zakładowego)

Cechy fizyczne (średnia zakładowa)			Skład chemiczny		
powierzchnia właściwa	cm ² /g	2598	SiO ₂	%	20,55
początek wiązania	min	130	Al ₂ O ₃	%	4,56
koniec wiązania	min	190	Fe ₂ O ₃	%	3,32
wytrzymałość na ściskanie:			CaO	%	65,30
po 3 dniach	MPa	22,0	MgO	%	0,81
po 7 dniach	MPa	31,3	SO ₃	%	2,81
po 28 dniach	MPa	47,9	K ₂ O	%	0,42
			Na ₂ O	%	0,28
			Straty przenia	%	1,21
			Części nierozpuszcz.	%	0,33

Tablica Z1.3 Właściwości cementu portlandzkiego białego Lafarge ("Superblanc", cementownia Le Teil, zestawienie właściwości w przeciągu 6 miesięcy produkcji, średnie wyniki badań laboratorium zakładowego)

Cechy fizyczne (średnia zakładowa)		Kolejny miesiąc produkcji					
		I	II	III	IV	V	VI
powierzchnia właściwa	cm ² /g	4395	4385	4435	4470	4315	4405
początek wiązania	min	90	95	105	105	110	95
wytrzymałość na ściskanie:							
po 2 dniach	MPa	15,7	16,7	17,6	19,4	18,7	19,0
po 7 dniach	MPa	31,1	32,0	32,8	34,8	33,4	33,6
po 28 dniach	MPa	47,6	49,0	48,4	50,2	48,5	48,5

Tablica Z1.4 Przybliżony skład chemiczny piasku kwarcowego frakcji 0,1-0,8mm i 0,8-1,4mm (wg deklaracji producenta Tomaszowskie Kopalnie Surowców Mineralnych, Tomaszów Mazowiecki)

Orientacyjny skład chemiczny	%
SiO ₂	ok. 98
Al ₂ O ₃	ok. 0,3
Fe ₂ O ₃	ok. 0,18

Tablica Z1.5 Właściwości fizyczne i skład chemiczny diatomitu (na podstawie informacji producenta- Specjalistyczne Przedsiębiorstwo Górnicze "Górtch", Kraków)

Właściwości fizyczne			Skład chemiczny		
Gęstość obj. skały	g/cm ³	1,4-1,6	SiO ₂	%	68-73
Porowatość	%	25-35	Al ₂ O ₃	%	9-12
Nasiąkliwość	%	20-30	Fe ₂ O ₃	%	4-6
Gęstość	g/cm ³	2,1-2,25	straty prażenia (900 C)	%	7-10
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	25-60			

Tablica Z1.6 Skład chemiczny kaolinu FPW (ozn. "A"), na podstawie informacji producenta - Kopalnie Surowców Mineralnych "Surmin" - Nowogrodzic

Związek chemiczny	Zawartość wagowa [%]
SiO ₂	52,0
Al ₂ O ₃	33,5
Fe ₂ O ₃	0,5
Fe ₂ O ₃ , rozpuszczalny w HCl	0,1
TiO ₂	0,5
CaO	0,4
MgO	0,2
K ₂ O	0,8
Na ₂ O	0,08
straty prażenia	11,6

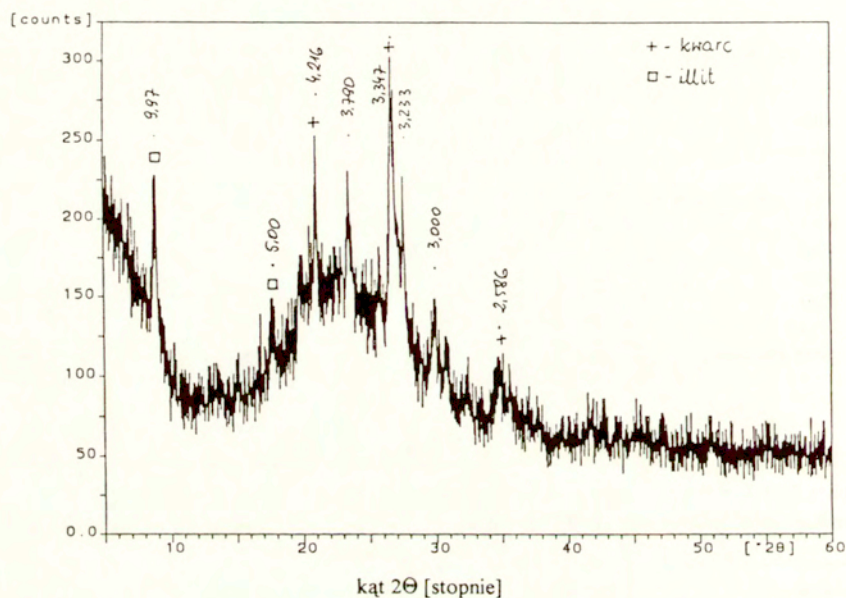
Tablica Z1.7 Typowe parametry fizyko-chemiczne pyłu krzemionkowego (według danych producenta- Huta "Łaziska")

Parametr	Jednostki	Wartość
zawartość SiO ₂	%	90-96
zawartość chlorków	%	ok. 0,3
zawartość SO ₃	%	ok. 0,15
straty prażenia	%	1,1-1,5
pH		7,0 ±1,0
powierzchnia właściwa	m ² /g	16-17

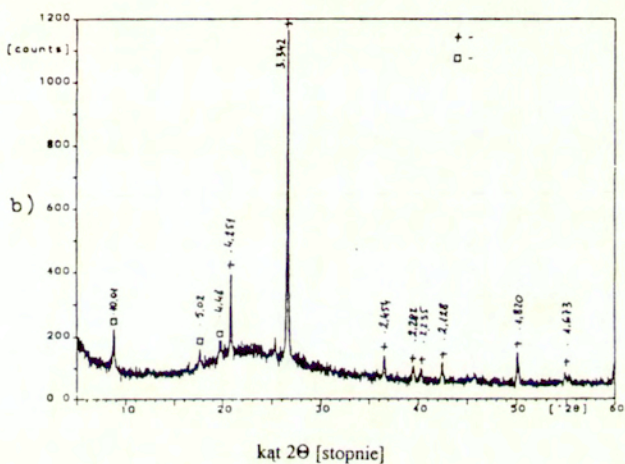
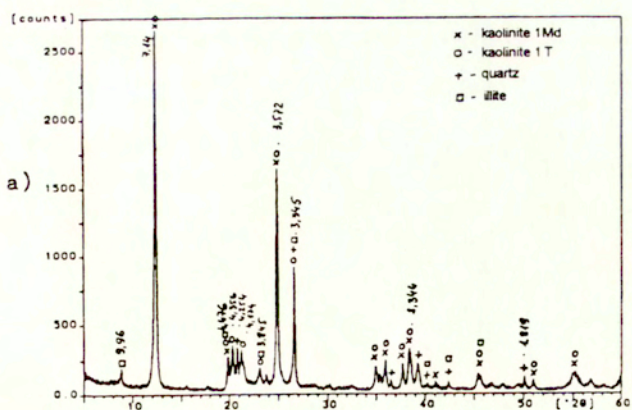
Tablica Z1.8 Typowe parametry fizyko-chemiczne emulsji akrylowej VF774
(według informacji producenta - Forton, Holandia)

Parametr	Jednostki	Wartość
zawartość suchego polimeru	%	51
zawartość wody	%	49
lepkość w temp. 25 °C	mPas	150
MFT (*)	°C	8
wymiary cząsteczek polimeru	nm	150-200
pH		8,5
zakres temperatur roboczych	°C	od 5 do 40

(*) MFT - ang. Minimum Filmforming Temperature, minimalna temperatura tworzenia filmu



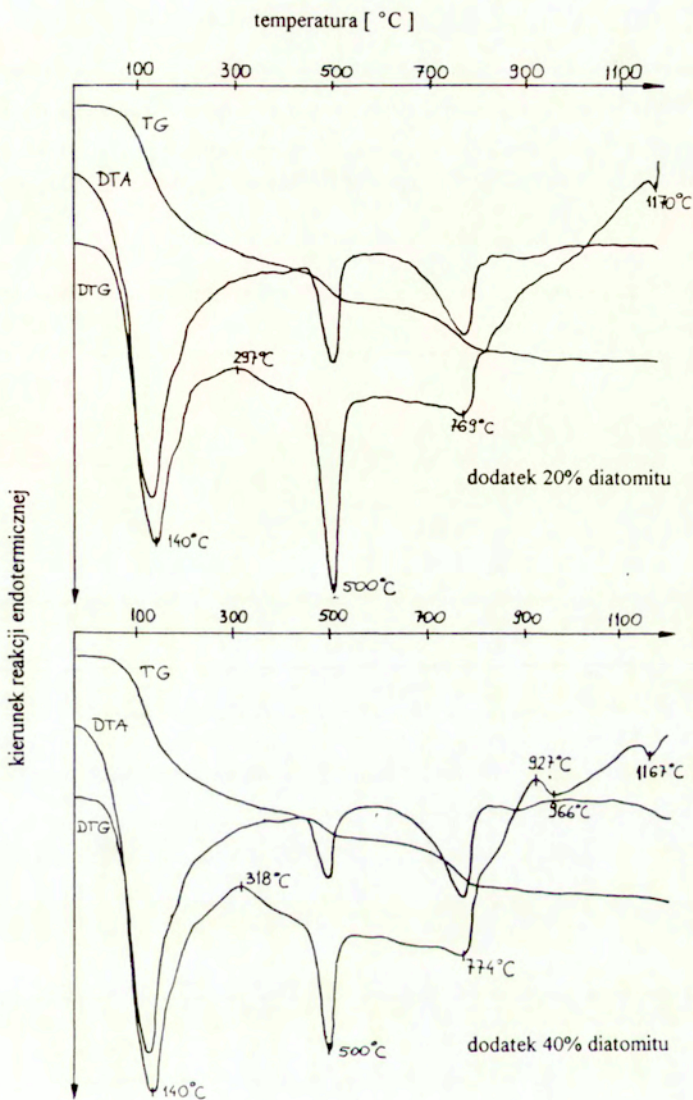
Rys.Z1.1 Dyfraktogram metakaolinu importowanego (CemStar, ECC - Wielka Brytania).



Rys Z1.2 Dyfraktogram kaolinu krajowego w stanie wyjściowym (a) i po obróbce termicznej w temperaturze 800°C (b).



Rys.Z1.3 Termogram próbki zaczynu z cementu białego bez dodatków (a) i zawierającego 30% diatomitu (b)



Rys.Z1.4 Termogram próbki zaczynu z cementu białego zawierającego 20% diatomitu (a) i zawierającego 40% diatomitu (b)

Załącznik 2 Skład kompozytów GRC

W Tablicach Z2.1-Z2.10 podano składy badanych kompozytów cementowych z włóknami szklanymi oraz wskaźniki charakteryzujące te składy. Zawartość składników podano w dwóch postaciach: w formie udziału masy poszczególnych składników w masie całego kompozytu, przyjmując masę całkowitą jako 100%, oraz w formie proporcji masowych składników na 1000 g spoiwa tj. cementu wraz z dodatkami puculanowymi.

Tablica Z2.1 Skład kompozytów z cementu białego 45 Wejherowo przy zastosowaniu włókien NEG ARG o liczbie włókien elementarnych $N_{\text{el}}=50$

Składniki	Oznaczenie serii									
	40		38		39		44		47	
cement biały 45	45.0%	1000	35.8%	800	31.0%	700	26.6%	600	21.9%	500
metakaolin			9.0%	200			17.7%	400	8.8%	200
diatomit					13.3%	300			13.2%	300
piasek 0.1-0.8	33.8%	750	33.6%	750	33.2%	750	33.2%	750	32.9%	750
wł. szklane $N_{\text{el}}=50$	3.3%	73	3.3%	73	3.3%	75	3.3%	75	3.4%	77
superplastyfikator	0.4%	9	1.0%	22	1.0%	23	1.1%	25	1.1%	25
woda	17.6%	390	17.4%	389	18.1%	409	18.1%	410	18.8%	427
wag. zaw. włókien	3.3%		3.3%		3.3%		3.3%		3.4%	
obj. zaw. włókien	2.52%		2.48%		2.45%		2.44%		2.44%	
stos. obj. w/spoiwo	1.23		1.20		1.17		1.22		1.18	
stos. wag. w/spoiwo	0.40		0.40		0.42		0.43		0.44	

Tablica Z2.2 Skład kompozytów z cementu białego 45 Wejherowo przy zastosowaniu włókien NEG ARG o liczbie włókien elementarnych $N_{\text{el}}=100$

Składniki	Oznaczenie serii							
	42		43		45		0	
cement biały 45	35.8%	800	31.0%	700	26.6%	600	46.5%	1000
metakaolin	9.0%	200			17.7%	400		
diatomit			13.3%	300				
piasek 0.1-0.8	33.6%	750	33.2%	750	33.2%	750	34.9%	750
wł. szklane $N_{\text{el}}=100$	3.3%	73	3.3%	75	3.3%	75		
superplastyfikator	1.0%	22	1.0%	23	1.1%	25	0.4%	9
woda	17.4%	389	18.1%	409	18.1%	410	18.1%	390
wag. zaw. włókien	3.3%		3.3%		3.3%		0	
obj. zaw. włókien	2.48%		2.45%		2.44%		0	
stos. obj. w/spoiwo	1.20		1.17		1.22		1.23	
stos. wag. w/spoiwo	0.40		0.42		0.43		0.40	

Tablica Z2.3 Skład kompozytów z cementu białego 45 Wejherowo przy zastosowaniu włókien NEG ARG o liczbie włókien elementarnych $N_{fil}=200$

Składniki	Oznaczenie serii									
	41		36		37		46		49	
cement biały 45	45.0%	1000	35.8%	800	31.0%	700	26.6%	600	21.9%	500
metakaolin			9.0%	200			17.7%	400	8.8%	200
diatomit					13.3%	300			13.2%	300
piasek 0.1-0.8	33.8%	750	33.6%	750	33.2%	750	33.2%	750	32.9%	750
wł. szklane $N_{fil}=200$	3.3%	73	3.3%	73	3.3%	75	3.3%	75	3.4%	77
superplastyfikator	0.4%	9	1.0%	22	1.0%	23	1.1%	25	1.1%	25
woda	17.6%	390	17.4%	389	18.1%	409	18.1%	410	18.8%	427
wag. zaw. włókien	3.3%		3.3%		3.3%		3.3%		3.4%	
obj. zaw. włókien	2.52%		2.48%		2.45%		2.44%		2.44%	
stos. obj. w/spoiwo	1.23		1.20		1.17		1.22		1.18	
stos. wag. w/spoiwo	0.40		0.40		0.42		0.43		0.44	

Tablica Z2.4 Skład kompozytów z cementu białego 45 Wejherowo przy zastosowaniu włókien CemFIL 62/2 o liczbie włókien elementarnych $N_{fil}=100$

Składniki	Oznaczenie serii									
	20		22		21		28		29	
cement biały 45	45.1%	1000	35.9%	800	31.0%	700	26.5%	600	22.0%	500
metakaolin			9.0%	200			17.7%	400	8.8%	200
diatomit					13.3%	300			13.2%	300
piasek 0.1-0.8	33.8%	750	33.6%	750	33.2%	750	33.2%	750	33.0%	750
wł. szklane 62/2	3.2%	72	3.3%	73	3.4%	76	3.3%	75	3.4%	77
superplastyfikator	0.4%	9	0.9%	21	1.1%	25	1.1%	25	1.1%	25
woda	17.5%	388	17.4%	387	18.1%	408	18.2%	411	18.5%	422
wag. zaw. włókien	3.2%		3.3%		3.4%		3.3%		3.4%	
obj. zaw. włókien	2.50%		2.49%		2.48%		2.48%		2.45%	
stos. obj. w/spoiwo	1.22		1.19		1.17		1.23		1.17	
stos. wag. w/spoiwo	0.39		0.40		0.42		0.43		0.44	

Tablica Z2.5 Skład kompozytów z cementu białego 45 Wejherowo przy zastosowaniu włókien CemFIL 62/2 o zawartości 1.9% i 3% objętościowo

Składniki	Oznaczenie serii							
	25		26		23		24	
cement biały 45	31.3%	700	36.1%	800	30.8%	700	35.6%	800
metakaolin			9.0%	200			8.9%	200
diatomit	13.4%	300			13.2%	300		
piasek 0.1-0.8	33.5%	750	33.9%	750	33.0%	750	33.4%	750
wł. szklane 62/2	2.5%	57	2.5%	56	3.9%	89	3.9%	87
superplastyfikator	1.1%	24	0.9%	21	1.2%	26	1.1%	25
woda	18.2%	408	17.5%	387	17.9%	407	17.2%	386
wag. zaw. włókien	2.5%		2.5%		3.9%		3.9%	
obj. zaw. włókien	1.86%		1.91%		2.86%		2.95%	
stos. obj. w/spoiwo	1.17		1.19		1.17		1.20	
stos. wag. w/spoiwo	0.42		0.40		0.42		0.40	

Tablica Z2.6 Skład kompozytów z cementu białego 45 Wejherowo przy zastosowaniu włókien CemFIL 62/2 o liczbie włókien elementarnych $N_{el}=100$ i dodatku żywicznego

Składniki	Oznaczenie serii							
	31		33		32		34	
cement biały 45	44.0%	1000	44.3%	1000	43.7%	1000	36.7%	850
diatomit							6.5%	150
piasek 0.1-0.8	33.0%	750	33.3%	750	32.8%	750	32.4%	750
polimer VF774	7.8%	177	7.8%	177	7.8%	177	8.0%	185
wł. szklane 62/2	3.3%	75	2.5%	57	3.9%	89	3.3%	77
superplastyfikator	0.3%	7	0.3%	7	0.3%	8	0.4%	10
woda	11.6%	265	11.7%	265	11.6%	265	12.7%	294
wag. zaw. włókien	3.3%		2.5%		3.9%		3.3%	
obj. zaw. włókien	2.51%		1.93%		2.99%		2.46%	
stos. obj. w/spoiwo	1.10		1.10		1.10		1.14	
stos. wag. w/spoiwo	0.36		0.36		0.36		0.39	
stos. wag. pol/spoiwo	9.0%		9.0%		9.0%		9.4%	
zaw. obj. pol.	7.2%		7.3%		7.2%		7.1%	

Tablica Z2.7 Skład kompozytów z cementu 45 NA Chelm przy zastosowaniu włókien CemFIL 62/2 o liczbie włókien elementarnych $N_{fil}=100$

Składniki	Oznaczenie serii									
	75		72		73		71		74	
cement 45 NA Chelm	40.9%	900	36.3%	800	40.9%	900	36.3%	800	31.8%	700
metakaolin	4.5%	100	9.1%	200						
diatomit					4.5%	100	9.1%	200	13.6%	300
piasek 0.1-1.4	34.0%	750	34.0%	750	34.1%	750	34.0%	750	34.0%	750
wł. szklane 62/2	3.3%	73	3.3%	73	3.3%	73	3.3%	73	3.3%	74
superplastyfikator	0.9%	20	0.9%	20	0.7%	15	0.9%	20	0.9%	20
woda	16.3%	360	16.3%	360	16.4%	360	16.3%	360	16.3%	360
wag. zaw. włókien	3.3%		3.3%		3.3%		3.3%		3.3%	
obj. zaw. włókien	2.57%		2.55%		2.56%		2.52%		2.50%	
stos. obj. w/spoiwo	1.13		1.11		1.10		1.07		1.03	
stos. wag. w/spoiwo	0.37		0.37		0.37		0.37		0.37	

ciąg dalszy Tablicy Z2.7

Składniki	Oznaczenie serii									
	76		77		78		79			
cement p. 45 NA	45.7%	1000	41.9%	920	37.2%	820	32.5%	720		
pyłkrzemionkowy			3.6%	80	3.6%	80	3.6%	80		
diatomit					4.5%	100	9.0%	200		
piasek 0.1-1.4	34.2%	750	34.2%	750	34.0%	750	33.9%	750		
wł. szklane 62/2	3.3%	72	3.3%	72	3.3%	73	3.3%	74		
superplastyfikator	0.4%	9	0.6%	13	0.9%	20	0.9%	20		
woda	16.4%	360	16.4%	360	16.3%	360	16.7%	370		
wag. zaw. włókien	3.3%		3.3%		3.3%		3.3%			
obj. zaw. włókien	2.6%		2.5%		2.5%		2.5%			
stos. obj. w/spoiwo	1.13		1.10		1.07		1.06			
stos. wag. w/spoiwo	0.37		0.37		0.37		0.38			

Tablica Z2.8 Skład kompozytów z cementu 45 NA Chelm przy zastosowaniu włókien CemFIL 62/2 o liczbie włókien elementarnych $N_{el}=100$ i dodatku żywicznego

Składniki	Oznaczenie serii					
	80		83		82	
cement p. 45 NA	44.7%	1000	40.1%	900	35.6%	800
metaokaolin		0	4.5%	100	8.9%	200
piasek 0.1-1.4	33.5%	750	33.4%	750	33.4%	750
polimer VF774	5.8%	130	5.8%	130	5.8%	130
wł. szklane 62/2	3.3%	74	3.3%	75	3.3%	75
superplastyfikator	0.4%	10	0.6%	13	0.8%	18
woda	12.3%	276	12.3%	275	12.2%	275
wag. zaw. włókien	3.3%		3.3%		3.3%	
obj. zaw. włókien	2.56%		2.57%		2.55%	
stos. obj. w/spoiwo	1.07		1.06		1.05	
stos. wag. w/spoiwo	0.35		0.35		0.35	
stos. wag. pol/spoiwo	6.6%		6.6%		6.6%	
zaw. obj. pol.	5.4%		5.4%		5.3%	

Objaśnienia skrótów stosowanych w tablicach:

- wag. zaw. włókien - wagowa zawartość włókien w kompozycie
- obj. zaw. włókien - objętościowa zawartość włókien w kompozycie
- stos. obj. w/spoiwo - objętościowy stosunek wody do spoiwa
- stos. wag. w/spoiwo - wagowy stosunek wody do spoiwa
- stos. wag. pol/spoiwo - wagowy stosunek suchej masy polimeru akrylu do spoiwa
- zaw. obj. pol. - objętościowa zawartość suchej masy polimeru akrylu w kompozycie

Tablica Z2.9 Skład kompozytów wykonanych techniką natrysku: z cementu CPA 55 Lafarge przy zastosowaniu włókien CemFIL2 ciętych na długość 38mm (stosunek masy piasku do cementu = 0.7)

Składniki	Oznaczenie serii			
	P-2		MP-2	
cement biały CPA55	44.9%	1000	38.7%	816
metaokaolin			8.7%	184
piasek kwarcowy	31.4%	700	27.1%	572
polimer VF774	4.5%	100	4.7%	99
wł. szklane CemFIL 2	5.0%	111	5.7%	120
superplastyfikator *)	0.2%	4	1.4%	30
woda	14.0%	312	13.7%	289
wag. zaw. włókien	5.0%		5.7%	
obj. zaw. włókien	3.9%		4.3%	
stos. obj. w/spoiwo	1.13		1.08	
stos. wag. w/spoiwo	0.36		0.36	
stos. wag. pol/spoiwo	5.1%		5.0%	
zaw. obj. pol.	4.2%		4.3%	

*) Melment, 20%

Tablica Z2.10 Skład kompozytów wykonanych techniką natrysku: z cementu CPA 55 Lafarge przy zastosowaniu włókien CemFIL 1 ciętych na długość 38mm (stosunek masy piasku do cementu =1.0)

Składniki	Oznaczenie serii					
	M-1		P-1		MP-1	
cement biały CPA 55	35.1%	800	39.8%	1000	34.5%	800
metaokaolin	8.8%	200			8.6%	200
piasek kwarcowy	35.1%	800	39.8%	1000	34.5%	800
polimer VF774			3.9%	98	4.2%	98
wł. szklane CemFIL 1	5.0%	114	5.0%	125	4.9%	114
superplastyfikator *)	0.9%	20	0.4%	10	0.7%	16
woda	15.1%	343	11.1%	278	12.5%	289
wag. zaw. włókien	5.0%		5.0%		4.9%	
obj. zaw. włókien	3.9%		4.0%		3.8%	
stos. obj. w/spoiwo	1.07		1.03		1.04	
stos. wag. w/spoiwo	0.36		0.33		0.35	
stos. wag. pol/spoiwo	0		5.0%		5.0%	
zaw. obj. pol.	0		3.8%		4.0%	

*) Melment, 20%

Załącznik 3 Zestawienie wyników badań na zginanie próbek GRC

Przyjęte oznaczenia dodatków:

- DIA - diatomit
- MK - metakaolin
- PK - pył krzemionkowy
- POL - emulsja akrylowa

Tablica Z3.1 Zestawienie wyników energii pęknięcia przy zginaniu W_{50} oraz W_f próbek GRC z cementu "Chelmu" (włókna 62/2, zawartość V_f 2,54%, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50 °C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	W_{50} [Nm]		W_f [Nm]	
			w śr.	od std	w śr.	od std
76	bez dodatków	28	0.69	0.16	1.29	0.31
		28+84 p.s.	0.07	0.01	0.12	0.01
75	10 MK	28	1.15	0.24	1.89	0.30
		28+84 p.s.	0.12	0.02	0.17	0.03
72	20 MK	28	1.55	0.33	2.11	0.41
		28+84 p.s.	0.35	0.08	0.47	0.10
73	10 DIA	28	1.08	0.23	1.87	0.35
		28+84 p.s.	0.06	0.01	0.10	0.02
71	20 DIA	28	1.17	0.23	1.89	0.34
		28+84 p.s.	0.10	0.02	0.14	0.03
74	30 DIA	28	1.57	0.32	2.52	0.45
		28+84 p.s.	0.08	0.01	0.12	0.01
77	8 PK	28	0.57	0.13	1.05	0.10
		28+84 p.s.	0.12	0.03	0.16	0.03
78	8 PK + 10 DIA	28	0.74	0.18	1.54	0.34
		28+84 p.s.	0.17	0.04	0.21	0.05
79	8 PK + 20 DIA	28	1.23	0.24	2.28	0.51
		28+84 p.s.	0.18	0.03	0.24	0.03
80	5 POL	28	0.99	0.22	1.64	0.34
		28+84 p.s.	0.11	0.01	0.15	0.02
83	5 POL + 10 MK	28	1.65	0.29	2.77	0.55
		28+84 p.s.	0.15	0.03	0.19	0.03
82	5 POL + 20 MK	28	2.20	0.37	2.92	0.22
		28+84 p.s.	0.35	0.03	0.48	0.04

Tablica Z3.2 Zestawienie wyników energii pęknięcia przy zginaniu W_b oraz W_f próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna 62/2, zawartość V_f 2,45%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	W_b [Nm]		W_f [Nm]	
			w. śred.	od. std.	w. śred.	od. std.
20	bez dodatków	28	1.20	0.27	1.99	0.40
		28+84 p.s.	0.09	0.02	0.14	0.03
22	20 MK	28	2.15	0.35	3.44	0.57
		28+84 p.s.	0.26	0.06	0.41	0.08
21	30 DIA	28	1.93	0.40	2.80	0.55
		28+84 p.s.	0.09	0.02	0.11	0.02
28	40 MK	28	2.10	0.50	3.10	0.53
		28+84 p.s.	0.85	0.14	1.10	0.18
29	20 MK+	28	1.63	0.13	2.50	0.24
		28+84 p.s.	0.89	0.15	1.22	0.07
31	7,2 POL	28	2.11	0.48	2.97	0.69
		28+84 p.s.	0.20	0.04	0.25	0.06
34	7,2 POL + 15 DIA	28	1.88	0.18	3.06	0.07
		28+84 p.s.	0.14	0.03	0.19	0.02

Tablica Z3.3 Zestawienie wyników energii pęknięcia przy zginaniu W_b oraz W_f próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG - N_{fib} =50, zawartość V_f 2,45%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki	Wiek [dni]	W_b [Nm]		W_f [Nm]	
			w. śred.	od. std.	w. śred.	od. std.
40	bez dodatków	28	0.98	0.21	1.61	0.10
		28+84 p.s.	0.12	0.03	0.17	0.03
38	20 MK	28	1.45	0.31	1.67	0.31
		28+84 p.s.	0.32	0.07	0.44	0.09
39	30 DIA	28	1.52	0.35	2.02	0.48
		28+84 p.s.	0.13	0.02	0.17	0.02
44	40 MK	28	1.98	0.37	2.61	0.40
		28+84 p.s.	1.56	0.36	1.94	0.42
47	20 MK + 30 DIA	28	2.19	0.43	2.73	0.57
		28+84 p.s.	1.63	0.30	2.04	0.35

Tablica Z 3.4 Zestawienie wyników energii pęknięcia przy zginaniu W_{bz} oraz W_f próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG, zawartość $V_f=2,45\%$, $N_{\text{fi}}=100$, p. s. - przysp. starzenie, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	W_{bz} [Nm]		W_f [Nm]	
			w.śred.	od.std.	w.śred.	od.std.
42	20 MK	28	2.05	0.36	2.58	0.39
		28+84 p.s.	0.50	0.11	0.75	0.15
43	30 DIA	28	1.66	0.38	2.42	0.28
		28+84 p.s.	0.12	0.02	0.16	0.02
45	40 MK	28	2.03	0.46	2.21	0.42
		28+84 p.s.	1.09	0.26	1.46	0.15

Tablica Z 3.5 Zestawienie wyników energii pęknięcia przy zginaniu W_{bz} oraz W_f próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG, zawartość $V_f=2,45\%$, $N_{\text{fi}}=200$, p. s. - przysp. starzenie, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	W_{bz} [Nm]		W_f [Nm]	
			w.śred.	od.std.	w.śred.	od.std.
41	bez dodatków	28	1.27	0.26	2.10	0.34
		28+84 p.s.	0.15	0.03	0.56	0.12
36	20 MK	28	2.39	0.43	3.07	0.69
		28+84 p.s.	0.62	0.11	1.11	0.17
37	30 DIA	28	1.85	0.37	3.06	0.53
		28+84 p.s.	0.46	0.08	1.09	0.20
46	40 MK	28	1.81	0.41	2.59	0.52
		28+84 p.s.	0.96	0.21	1.56	0.36
49	20 MK+	28	1.97	0.41	2.98	0.32
	30 DIA	28+84 p.s.	0.92	0.06	1.69	0.23

Tablica Z 3.6 Zestawienie wyników energii pęknięcia przy zginaniu W_{bz} oraz W_f próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna CemFIL 62/2, V_f 1,9% i 3,0% obj, p. s. - przysp. starzenie, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Zawartość włókien	Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	W_{bz} [Nm]		W_f [Nm]	
				w.śred.	od.std.	w.śred.	od.std.
1,9%	25	30 DIA	28	1.98	0.18	2.73	0.48
			28+84 p.s.	0.07	0.01	0.09	0.02
	26	20 MK	28	1.87	0.40	2.21	0.39
			28+84 p.s.	0.11	0.03	0.17	0.04
	33	7,2 POL	28	1.18	0.28	1.93	0.43
28+84 p.s.			0.16	0.01	0.20	0.03	
3,0%	23	30 DIA	28	2.33	0.45	3.06	0.36
			28+84 p.s.	0.13	0.02	0.18	0.04
	24	20 MK	28	3.11	0.53	4.20	0.42
			28+84 p.s.	0.31	0.07	0.40	0.09
	32	7,2 POL	28	2.57	0.30	3.94	0.60
			28+84 p.s.	0.23	0.04	0.29	0.05

Tablica Z 3.7 Zestawienie wskaźników odporności na pękanie przy zginaniu I_5 , I_{10} i I_{30} próbek GRC z cementu "Wejherowo" (wartości średnie i odchylenie standardowe, N_{gr} - ozn. liczbę włókien elementarnych w pasmach NEG, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50 °C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%] N_{gr}	Wiek [dni]	Wskaźnik I_5 [-]		Wskaźnik I_{10} [-]		Wskaźnik I_{30} [-]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
40	bez dodatków	28	5.6	0.2	13.0	0.6	35.3	3.7
	50	28+84 p.s.	4.2	0.9	5.7	0.9	6.0	0.8
38	20 MK	28	6.0	0.4	14.8	1.3	40.7	6.9
	50	28+84 p.s.	6.2	0.4	10.1	1.9	10.8	1.6
39	30 DIA	28	5.7	0.2	13.4	0.7	38.9	7.9
	50	28+84 p.s.	3.3	0.6	3.8	0.8	4.5	0.7
44	40 MK	28	5.5	0.2	13.0	0.6	41.4	5.8
	50	28+84 p.s.	5.9	0.2	13.9	0.7	33.0	4.5
47	20 MK+30 DIA	28	5.3	0.3	11.9	0.6	39.3	5.0
	50	28+84 p.s.	5.3	0.2	11.9	0.6	33.5	5.2
41	bez dodatków	28	5.3	0.3	11.9	1.0	35.2	6.5
	200	28+84 p.s.	4.4	0.4	6.8	1.0	12.4	0.1
36	20 MK	28	5.6	0.2	13.2	0.7	40.2	7.7
	200	28+84 p.s.	5.3	0.6	10.2	1.7	17.1	3.3
37	30 DIA	28	5.2	0.3	11.7	0.9	34.5	4.6
	200	28+84 p.s.	5.0	0.4	10.3	1.5	23.4	4.3
46	40 MK	28	5.1	0.3	11.5	1.0	37.6	6.5
	200	28+84 p.s.	5.1	0.5	11.5	1.6	27.5	6.2
49	20 MK+30 DIA	28	4.7	0.2	10.1	0.6	31.1	5.9
	200	28+84 p.s.	4.9	0.1	10.8	0.6	30.9	5.6
42	20 MK	28	5.2	0.4	12.0	0.5	30.7	4.6
	100	28+84 p.s.	5.7	0.3	11.3	1.6	18.5	3.1
43	30 DIA	28	5.1	0.3	11.4	0.9	32.7	6.0
	100	28+84 p.s.	3.6	0.5	4.6	0.6	5.5	1.1
45	40 MK	28	6.0	0.3	14.0	0.8	41.1	7.8
	100	28+84 p.s.	5.7	0.2	12.8	1.8	28.8	3.3

Tablica Z 3.8 Zestawienie wskaźników odporności na pęknięcie przy zginaniu I_5 , I_{10} i I_{30} próbek GRC z cementu "Wejherowo" (wartości średnie i odchylenie standardowe, V_f - ozn. zawartość objętościową włókien CemFIL 62/2, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50 °C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%] V_f [%]	Wiek [dni]	Wskaźnik I_5 [-]		Wskaźnik I_{10} [-]		Wskaźnik I_{30} [-]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
20	bez dodatków	28	5.8	0.4	13.5	1.2	41.8	8.0
	2.5	28+84 p.s.	3.4	0.4	3.7	0.5	3.7 *)	0.5 *)
21	30 DIA	28	5.3	0.3	12.1	0.9	39.3	9.1
	2.5	28+84 p.s.	4.2	0.5	5.1	0.5	5.3	0.3
22	20 MK	28	5.8	0.3	13.7	1.0	50.8	6.4
	2.5	28+84 p.s.	4.5	0.4	5.3	0.7	5.8	0.8
28	40 MK	28	6.0	0.2	13.7	0.6	50.3	4.3
	2.5	28+84 p.s.	5.7	0.2	13.1	0.8	25.4	4.3
29	20 MK+30 DIA	28	5.0	0.1	11.1	0.3	37.2	3.6
	2.5	28+84 p.s.	5.2	0.2	11.4	1.1	25.0	4.7
31	7.2 POL	28	5.8	0.4	13.3	1.6	40.3	5.7
	2.5	28+84 p.s.	4.2	0.8	4.8	0.4	6.5	1.2
23	30 DIA	28	5.6	0.4	13.2	1.3	45.5	6.8
	3.0	28+84 p.s.	3.9	0.7	4.8	0.8	5.7	0.7
24	20 MK	28	5.8	0.2	13.8	1.2	52.3	5.4
	3.0	28+84 p.s.	5.1	0.9	7.0	1.0	7.9	0.8
32	7.2 POL	28	6.1	0.2	14.6	0.5	49.8	6.8
	3.0	28+84 p.s.	4.6	0.8	5.0	1.0	6.6	1.1
25	30 DIA	28	5.1	0.4	11.4	1.0	35.4	6.1
	1.9	28+84 p.s.	2.8	0.5	3.9	0.6	4.1	0.8
26	20 MK	28	5.2	0.3	12.1	0.8	40.9	4.7
	1.9	28+84 p.s.	3.2	0.6	4.4	0.7	7.1	1.2
33	7.2 POL	28	5.2	0.4	11.4	1.0	29.1	5.6
	1.9	28+84 p.s.	4.1	0.7	4.6	0.7	4.6 *)	0.7 *)

*) przyjęto jak w przypadku I_{10}

Tablica Z 3.9 Zestawienie wskaźników odporności na pękanie przy zginaniu I_3 , I_{10} i I_{30} próbek GRC z cementu "Chelm" (wartości średnie i odchylenie standardowe, $V_f = 2.5\%$ włókien CemFIL 62/2, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50 °C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	Wskaźnik I_3 [-]		Wskaźnik I_{10} [-]		Wskaźnik I_{30} [-]	
			w śred.	od.std.	w śred.	od.std.	w śred.	od.std.
76	bez dodatków	28	5.5	0.7	12.3	1.2	31.2	5.2
		28+84 p.s.	3.1	0.3	3.1*)	0.3*)	3.1*)	0.3*)
80	5.4 POL	28	5.5	0.4	12.5	0.8	37.8	9.0
		28+84 p.s.	3.0	0.3	3.5	0.2	3.5**)	0.2**)
83	10 MK+ 5.4 POL	28	5.3	0.3	12.2	0.8	38.3	2.5
		28+84 p.s.	4.9	0.8	5.8	1.0	6.1	0.8
82	20 MK+ 5.4 POL	28	5.2	0.5	11.5	2.4	38.8	4.6
		28+84 p.s.	5.8	0.3	9.9	1.2	13.2	1.3
73	10 DIA	28	5.3	0.1	10.8	1.6	32.3	4.1
		28+84 p.s.	3.2	0.4	3.7	0.4	3.7**)	0.4**)
71	20 DIA	28	5.3	0.2	12.4	1.1	35.7	5.6
		28+84 p.s.	4.4	0.8	5.2	1.0	5.2**)	1.0**)
74	30 DIA	28	5.3	0.1	11.9	0.3	39.3	6.1
		28+84 p.s.	4.1	0.7	5.4	1.0	6.6	0.2
75	10 MK	28	5.4	0.3	12.9	0.7	43.5	6.4
		28+84 p.s.	4.9	0.6	6.3	1.2	9.1	1.7
72	20 MK	28	5.5	0.2	13.4	0.6	44.9	6.2
		28+84 p.s.	5.8	0.1	12.4	1.0	17.8	2.3
77	8 PK	28	5.1	0.4	11.4	0.5	29.3	2.4
		28+84 p.s.	4.6	1.0	6.5	0.5	8.7	1.6
78	8 PK+ 10 DIA	28	5.1	0.2	11.0	1.0	29.3	2.0
		28+84 p.s.	4.8	0.9	6.8	0.8	7.9	1.1
79	8 PK+ 20 DIA	28	5.0	0.1	11.2	0.2	34.3	1.5
		28+84 p.s.	4.8	0.8	6.7	0.8	9.3	0.4

*) w przybliżeniu przyjęto jak dla I_3

***) w przybliżeniu przyjęto jak dla I_{10}

Tablica Z 3.10 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz ϵ_{w} próbek GRC z cementu "Chelm" (włókna CemFil 62/2, zawartość V_f 2,54%, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	ϵ_w [%]		ϵ_u	
			w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
76	bez dodatków	28	0.242 *)	-	0.222%	0.049%
		28+84 p.s.	0.044	0.006	0.040%	0.003%
75	10 MK	28	0.357 *)	-	0.311%	0.051%
		28+84 p.s.	0.073	0.007	0.060%	0.005%
72	20 MK	28	0.452 *)	-	0.419%	0.099%
		28+84 p.s.	0.138	0.021	0.125%	0.019%
73	10 DIA	28	0.475 *)	-	0.318%	0.052%
		28+84 p.s.	0.039	0.004	0.038%	0.004%
71	20 DIA	28	-	-	0.337%	0.080%
		28+84 p.s.	0.060	0.013	0.055%	0.012%
74	30 DIA	28	0.415 *)	-	0.470%	0.111%
		28+84 p.s.	0.065	0.006	0.056%	0.004%
77	8 PK	28	0.182 *)	-	0.190%	0.044%
		28+84 p.s.	0.064	0.010	0.062%	0.011%
78	8 PK+ 10 DIA	28	0.329 *)	-	0.269%	0.052%
		28+84 p.s.	0.085	0.017	0.081%	0.012%
79	8 PK+ 20 DIA	28	-	-	0.370%	0.064%
		28+84 p.s.	0.105	0.009	0.094%	0.013%
80	5 POL	28	-	-	0.306%	0.061%
		28+84 p.s.	0.071	0.007	0.064%	0.005%
83	5 POL+ 10 MK	28	-	-	0.398%	0.090%
		28+84 p.s.	0.077	0.003	0.075%	0.009%
82	5 POL+ 20 MK	28	0.527 *)	-	0.472%	0.094%
		28+84 p.s.	0.138	0.013	0.131%	0.011%

uwaga: - oznacza brak wyniku

*) wartość średnia tylko z 2 wyników

Tablica Z 3.11 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz ϵ_{uw} próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna CemFil 62/2, zawartość V_f 2,54%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	ϵ_{uw} [%]		ϵ_u	
			w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
20	bez dodatków	28	0.393	0.080	0.309%	0.066%
		28+84 p. s.	0.054	0.006	0.046%	0.005%
22	20 MK	28	0.682	0.136	0.503%	0.114%
		28+84 p. s.	0.097	0.009	0.077%	0.011%
21	30 DIA	28	0.602	0.112	0.502%	0.096%
		28+84 p. s.	0.062	0.010	0.051%	0.007%
28	40 MK	28	0.643	0.102	0.479%	0.087%
		28+84 p. s.	0.281	0.064	0.217%	0.039%
29	20 MK+	28	0.719	0.038	0.517%	0.030%
		28+84 p. s.	0.347	0.041	0.264%	0.039%
31	7,2 POL	28	0.612	0.141	0.442%	0.094%
		28+84 p. s.	0.093	0.015	0.083%	0.010%
34	7,2 POL+	28	0.848	0.101	0.650%	0.064%
		28+84 p. s.	0.091	0.014	0.084%	0.013%

Tablica Z 3.12 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz ϵ_{uw} próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG - $N_{\bar{u}}=50$, zawartość V_f 2,45%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	ϵ_{uw} [%]		ϵ_u	
			w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
40	bez dodatków	28	0.377	0.060	0.264%	0.044%
		28+84 p. s.	0.057	0.007	0.055%	0.008%
38	20 MK	28	0.349	0.006	0.314%	0.045%
		28+84 p. s.	0.140	0.033	0.106%	0.024%
39	30 DIA	28	0.515	0.117	0.429%	0.083%
		28+84 p. s.	0.083	0.013	0.068%	0.006%
44	40 MK	28	0.559	0.084	0.455%	0.063%
		28+84 p. s.	0.436	0.082	0.350%	0.076%
47	20 MK+	28	0.700	0.156	0.562%	0.113%
		28+84 p. s.	0.535	0.070	0.415%	0.059%

Tablica Z 3.13 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz $\epsilon_{u\%}$ próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG, zawartość $V_f=2,45\%$, $N_{gr}=100$, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C , liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	$\epsilon_{u\%}$ [%]		ϵ_u	
			w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
42	20 MK	28	0.591	0.129	0.406%	0.055%
		28+84 p. s.	0.181	0.037	0.142%	0.032%
43	30 DIA	28	0.627	0.118	0.429%	0.084%
		28+84 p. s.	0.063	0.009	0.058%	0.008%
45	40 MK	28	0.519	0.120	0.405%	0.088%
		28+84 p. s.	0.341	0.062	0.265%	0.041%

Tablica Z 3.14 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz $\epsilon_{u\%}$ próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG, zawartość $V_f=2,45\%$, $N_{gr}=200$, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C , liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	$\epsilon_{u\%}$ [%]		ϵ_u	
			w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
41	bez dodatków	28	0.388	0.095	0.308%	0.068%
		28+84 p. s.	0.066	0.013	0.061%	0.013%
36	20 MK	28	0.611	0.122	0.509%	0.106%
		28+84 p. s.	0.190	0.037	0.165%	0.027%
37	30 DIA	28	0.607	0.135	0.501%	0.109%
		28+84 p. s.	0.247	0.043	0.184%	0.034%
46	40 MK	28	0.561	0.092	0.424%	0.078%
		28+84 p. s.	0.390	0.073	0.280%	0.068%
49	20 MK+	28	0.722	0.147	0.579%	0.107%
	30 DIA	28+84 p. s.	0.434	0.022	0.328%	0.022%

Tablica Z 3.15 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz $\epsilon_{u\%}$ próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna CemFIL 62/2, $N_{gr}=100$, zawartość $V_f=1,9\%$, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C , liczba próbek w serii od 4 do 6)

Zawartość włókien	Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	$\epsilon_{u\%}$ [%]		ϵ_u	
				w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
1.9%	25	30 DIA	28	0.804	0.054	0.579%	0.042%
			28+84 p. s.	0.046	0.008	0.042%	0.008%
	26	20 MK	28	0.573	0.089	0.430%	0.075%
			28+84 p. s.	0.058	0.013	0.051%	0.008%
	33	7.2 POL	28	0.448	0.081	0.339%	0.058%
			28+84 p. s.	0.078	0.003	0.071%	0.003%

Tablica Z 3.16 Zestawienie wyników odkształcalności granicznej przy zginaniu ϵ_u oraz ϵ_{iw} próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna CemFIL 62/2, $N_{fi}=100$, zawartość $V_f=3,0\%$, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C , liczba próbek w serii od 4 do 6)

Zawartość włókien	Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	ϵ_{iw} [%]		ϵ_u	
				w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
3,0%	23	30 DIA	28	0.699	0.168	0.587%	0.105%
			28+84 p.s.	0.072	0.006	0.064%	0.005%
	24	20 MK	28	0.705	0.078	0.562%	0.049%
			28+84 p.s.	0.117	0.014	0.091%	0.014%
	32	7.2 POL	28	0.689	0.105	0.530%	0.047%
			28+84 p.s.	0.105	0.012	0.095%	0.014%

Tablica Z 3.17 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{yk} , granicy proporcjonalności f_{cr} oraz modułu Younga przy zginaniu E_c próbek GRC z cementu "Chelm" (włókna CemFil 62/2, zawartość $V_f=2,5\%$, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C , liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	f_{yk} [MPa]		f_{cr} [MPa]		E_c [GPa]	
			w. śred.	od std.	w. śred.	od std.	w. śred.	od std.
76	bez dodatków 10 MK	28	13.7	1.0	7.5	0.5	23.2	7.5
		28+84 p.s.	10.6	0.6	8.6	0.5	31.4	2.8
75		28	15.0	1.1	6.9	0.1	23.4	4.0
		28+84 p.s.	10.5	0.7	7.3	0.7	28.3	3.3
72	20 MK	28	16.8	1.6	6.4	0.6	16.2	2.3
		28+84 p.s.	13.3	0.8	7.2	0.4	27.2	1.1
73	10 DIA	28	14.3	1.5	8.0	0.2	18.9	1.5
		28+84 p.s.	8.7	0.4	7.3	0.5	26.6	1.2
71	20 DIA	28	13.9	0.9	7.5	0.2	18.7	1.2
		28+84 p.s.	9.0	1.1	7.1	0.3	23.6	2.5
74	30 DIA	28	13.7	1.2	7.1	0.3	16.6	0.4
		28+84 p.s.	7.5	0.3	5.9	0.3	20.6	1.4
77	8 PK	28	12.2	1.0	7.3	0.2	24.9	1.1
		28+84 p.s.	9.2	0.8	6.6	0.6	23.3	2.2
78	8 PK+ 10 DIA	28	11.0	1.4	6.5	0.5	18.9	2.8
		28+84 p.s.	9.6	1.0	6.5	0.4	21.5	0.9
79	8 PK+ 20 DIA	28	14.0	1.6	7.4	1.0	20.9	3.5
		28+84 p.s.	9.5	0.4	6.5	0.4	17.2	1.2

Tablica Z 3.18 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{zg} , granicy proporcjonalności f_{gr} oraz modułu Younga przy zginaniu E_s próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna CemFil 62/2, zawartość V_f : 2, 5%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	f_{zg} [MPa]		f_{gr} [MPa]		E_s [GPa]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
20	bez dodatków	28	16.3	2.2	8.2	0.9	23.4	1.8
		28+84 p.s.	11.5	0.7	8.6	0.3	28.6	1.8
22	20 MK	28	20.0	3.0	9.0	1.0	23.6	2.2
		28+84 p.s.	15.2	0.3	12.9	0.5	32.3	0.8
21	30 DIA	28	15.1	2.8	7.7	0.8	15.4	1.4
		28+84 p.s.	8.9	0.5	6.5	0.4	23.2	1.8
28	40 MK	28	17.2	1.0	7.5	0.5	24.2	0.8
		28+84 p.s.	15.8	0.6	8.3	0.5	26.0	2.4
29	20 MK+	28	12.5	0.5	7.1	0.4	17.9	0.8
	30 DIA	28+84 p.s.	12.8	0.7	7.4	0.2	20.6	1.5
31	7,2 POL	28	18.8	2.9	8.8	1.8	19.2	3.1
		28+84 p.s.	12.6	1.2	8.8	0.8	21.2	1.8
34	7,2 POL+	28	11.7	0.1	7.0	0.6	10.7	2.2
	15 DIA	28+84 p.s.	8.1	0.3	6.9	0.1	12.8	0.7

Tablica Z 3.19 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{zg} , granicy proporcjonalności f_{gr} oraz modułu Younga przy zginaniu E_s próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG - $N_{gr}=50$, zawartość V_f : 2,5%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	f_{zg} [MPa]		f_{gr} [MPa]		E_s [GPa]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
40	bez dodatków	28	16.8	0.7	8.4	0.4	23.6	2.4
		28+84 p.s.	12.8	0.7	9.8	1.4	29.3	1.2
38	20 MK	28	20.1	0.9	7.8	0.6	23.4	1.1
		28+84 p.s.	13.9	0.4	9.0	0.4	26.7	1.0
39	30 DIA	28	14.1	1.4	7.0	0.3	14.4	1.1
		28+84 p.s.	9.2	0.9	8.0	0.6	19.3	1.5
44	40 MK	28	18.1	2.2	7.8	0.4	16.9	0.8
		28+84 p.s.	17.9	1.5	8.6	0.3	19.3	0.8
47	20 MK+	28	14.5	1.5	7.4	0.4	15.3	1.4
	30 DIA	28+84 p.s.	16.1	0.8	8.6	0.6	17.8	2.8

Tablica Z 3 20 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{zg} , granicy proporcjonalności f_{σ} oraz modułu Younga przy zginaniu E , próbek GRC z cementu "Chelm" (włókna CemFil 62/2, zawartość V_f : 2,5%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki	Wiek [dni]	f_{zg} [MPa]		f_{σ} [MPa]		E , [GPa]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
80	5 POL	28	13.4	1.0	6.9	0.4	20.9	2.5
		28+84 p.s.	8.9	0.4	7.4	0.4	18.3	1.6
83	5 POL+ 10 MK	28	16.4	1.7	8.7	1.1	22.8	1.6
		28+84 p.s.	9.4	1.0	7.3	0.4	22.8	1.8
82	5 POL+ 20 MK	28	17.5	1.1	8.9	0.4	20.7	1.1
		28+84 p.s.	11.9	0.5	7.6	0.5	19.4	1.2
76	bez dodatków	28	13.7	1.0	7.5	0.5	23.2	7.5
		28+84 p.s.	10.6	0.6	8.6	0.5	31.4	2.8

Tablica Z 3 21 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{zg} , granicy proporcjonalności f_{σ} oraz modułu Younga przy zginaniu E , próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG, $N_{\text{fib}}=100$, zawartość V_f : 2,5%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	f_{zg} [MPa]		f_{σ} [MPa]		E , [GPa]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
42	20 MK	28	20.1	1.7	11.3	1.0	25.3	2.9
		28+84 p.s.	14.9	2.2	9.4	1.0	27.0	3.1
43	30 DIA	28	15.4	1.2	9.0	1.0	15.3	2.3
		28+84 p.s.	9.4	0.5	8.1	0.6	22.9	1.6
45	40 MK	28	18.6	1.2	8.9	0.6	22.6	1.1
		28+84 p.s.	17.0	1.3	8.7	0.4	21.9	1.7

Tablica Z 3 22 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{zg} , granicy proporcjonalności f_{σ} oraz modułu Younga przy zginaniu E , próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna NEG, $N_{\text{fib}}=200$, zawartość V_f : 2,5%, p. s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C, liczba próbek w serii od 4 do 6)

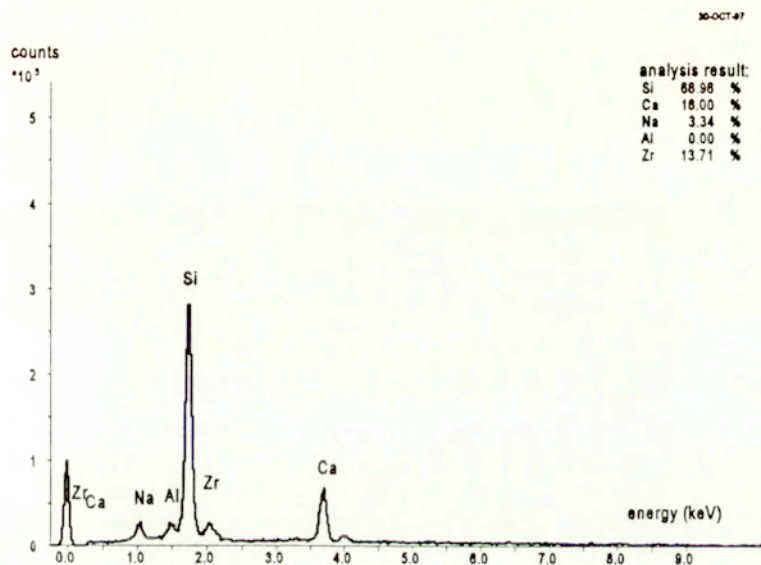
Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	f_{zg} [MPa]		f_{σ} [MPa]		E , [GPa]	
			w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
41	bez dodatków	28	16.4	1.5	9.7	0.6	25.6	3.0
		28+84 p.s.	12.1	0.8	11.3	0.2	26.9	0.9
36	20 MK	28	19.8	1.5	9.1	1.0	17.9	1.4
		28+84 p.s.	16.2	1.5	11.7	0.6	27.2	1.6
37	30 DIA	28	14.9	1.3	8.5	0.4	13.1	0.4
		28+84 p.s.	10.0	1.2	7.5	0.4	19.4	1.7
46	40 MK	28	16.6	1.9	8.9	0.4	24.4	1.0
		28+84 p.s.	13.3	1.6	7.5	0.7	19.0	1.5
49	20 MK+ 30 DIA	28	12.8	1.1	7.7	0.4	11.7	1.4
		28+84 p.s.	11.8	0.5	6.6	0.5	16.6	2.1

Tablica Z 3 23 Zestawienie wyników wytrzymałości na zginanie f_{zg} , granicy proporcjonalności f_{pr} oraz modułu Younga przy zginaniu E , próbek GRC z cementu "Wejherowo" (włókna CemFil 62/2, $N_{gr}=100$, zawartość $V_f=1,9\%$ i $3,0\%$, p.s. - ozn. przyspieszone starzenie w wodzie o temperaturze 50°C , liczba próbek w serii od 4 do 6)

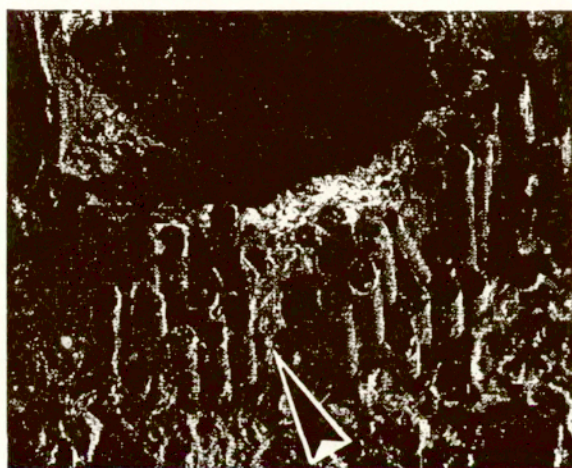
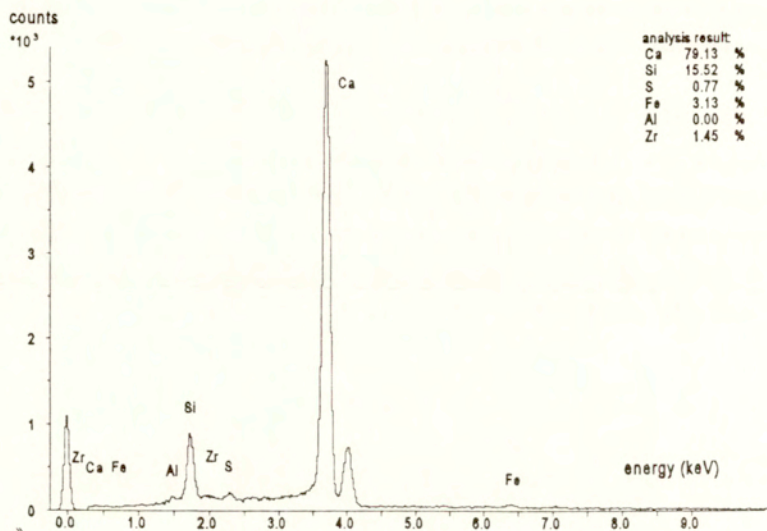
V_f	Nr serii	Dodatki [%]	Wiek [dni]	f_{zg} [MPa]		f_{pr} [MPa]		E , [GPa]	
				w śred.	od std.	w śred.	od std.	w śred.	od std.
1,9%	25	30 DIA	28	13.9	0.5	7.7	0.8	14.2	1.9
			28+84 p.s.	8.3	0.5	7.3	0.3	23.1	1.3
	26	20 MK	28	17.8	1.6	9.2	0.3	27.3	3.1
			28+84 p.s.	12.1	0.3	10.1	0.8	29.3	0.7
	33	7.2 POL	28	13.9	1.5	8.7	0.3	18.5	2.8
			28+84 p.s.	12.1	0.4	8.5	0.6	22.3	0.8
3,0%	23	30 DIA	28	16.7	1.4	8.1	1.1	14.5	1.1
			28+84 p.s.	9.6	0.4	7.6	0.3	21.4	0.7
	24	20 MK	28	23.0	2.3	9.5	0.8	23.8	1.5
			28+84 p.s.	15.9	1.4	12.0	0.5	32.3	1.3
	32	7.2 POL	28	19.4	2.2	8.7	1.1	16.7	1.6
			28+84 p.s.	12.3	0.8	8.3	0.4	17.6	2.1

Załącznik 4 Mikrofotografie przełomów próbek GRC w mikroskopie skaningowym oraz wyniki analizy rentgenowskiej EDX (po starzeniu przyspieszonym)

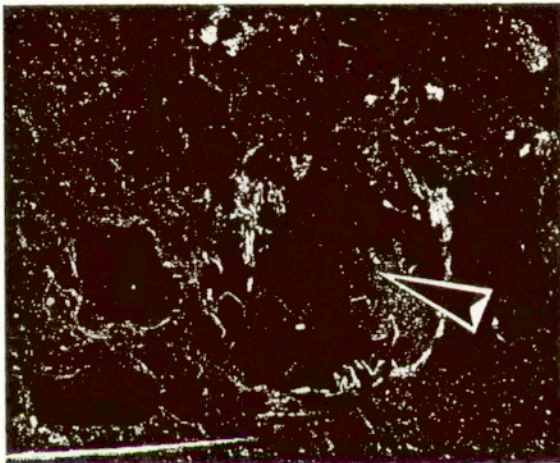
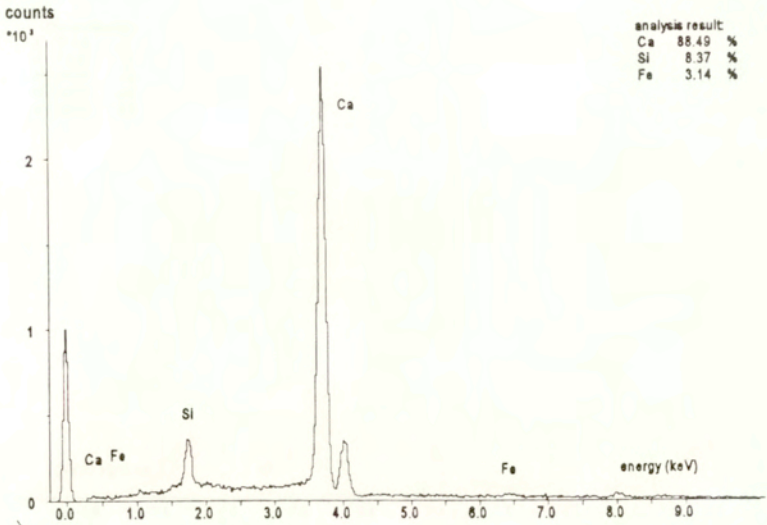
Na rysunkach Z 4.1-6 przedstawiono mikrofotografie przełomów próbek GRC wykonane w mikroskopie skaningowym JEOL JSM-35CF/EDXA przy zastosowaniu napyłania powierzchni próbek warstwą węgla. Załączono odpowiadające spektra rentgenowskie EDX zaczynu w otoczeniu włókien szklanych. Próbkę badano po przyspieszonym starzeniu polegającym na przechowywaniu w wodzie o temperaturze 50 °C przez 84 dni.



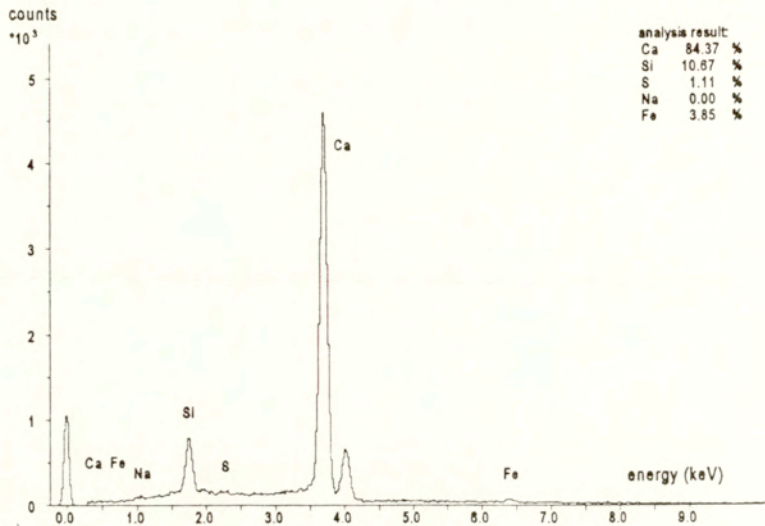
Rys. Z 4 1 Spektrum EDX elementarnego włókna szklanego CemFil 62/2 na powierzchni przełomu próbki zaprawy modyfikowanej dodatkiem 40% metakaolinu; oznaczenia pierwiastków: Si - krzem, Zr - cyrkon, Ca - wapń, Na - sód, Al - glin



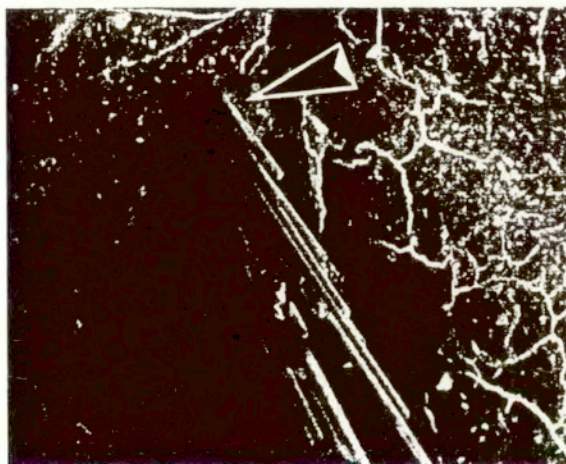
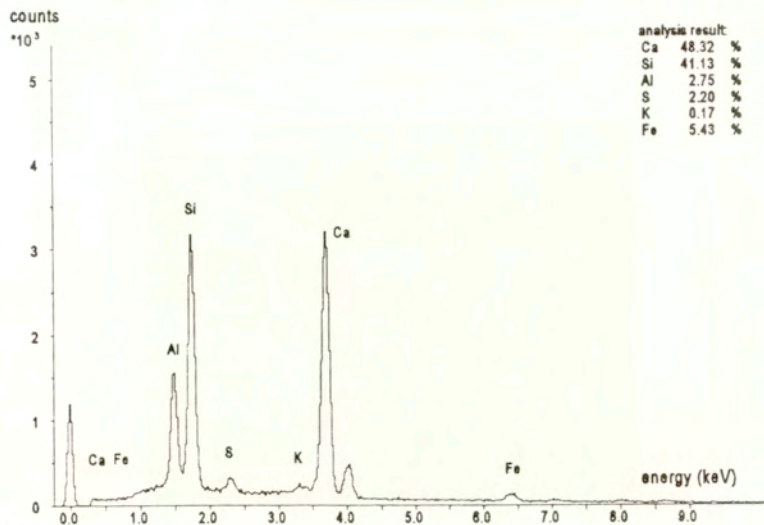
Rys. Z 4.2 Mikrofotografia przełomu póbki serii nr 20 (bez dodatków) w powiększeniu 600 razy oraz spektrum EDX zaczynu w otoczeniu włókien



Rys. Z. 4.3 Mikrofotografia przełomu próbki serii nr 20 (bez dodatków) ukazująca kryształy portlandytu oraz ich spektrum EDX



Rys. Z 4.4 Mikrofotografia przełomu póbki serii nr 31 (dodatek 7,2% emulsji akrylu) w powiększeniu 2000 razy oraz spektrum EDX zaczytu w otoczeniu włókien



Rys. Z 4.5 Mikrofotografia przełomu póbki serii nr 28 (zaw. 40% metakaolinu) w powiększeniu 200 razy oraz spektrum EDX zaczynu w otoczeniu włókien