

УДК 691.3

ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ И МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНЫХ СОСТАВОВ С ДОБАВКОЙ МАТЕРИАЛА С ИЗМЕНЯЮЩИМСЯ ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЕМ

Новиков Н.С., Назиров Р.А., Жжонных А.М., Тараненко Д.В.

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет». Инженерно-строительный институт, 660041, Красноярский край, г. Красноярск, проспект Свободный, 82 ст1.

e-mail: novikov.nick.s@gmail.com, nazirovra@gmail.com, sfu.lab@mail.ru, dmitij_taranenko@mail.ru

Аннотация. Одной из главных задач в области строительства является обеспечение комфортного микроклимата в помещениях при одновременном снижении потребления постоянно дорожающих топливно-энергетических ресурсов. Уменьшение энергозатрат при эксплуатации зданий способствуют снижению расхода природных топливно-энергетических ресурсов и выбросов диоксида углерода и других вредных веществ в окружающую среду.

В условиях работы ограждающих конструкций, при периодически изменяющихся температурах, одним из решений этой задачи может быть применением в строительных конструкциях материалов с изменяющимся фазовым состоянием (PCM). В статье рассмотрено влияние количества добавки РСМ на основные свойства строительных материалов: водопоглощение, пористость и морозостойкость, изготовленных на основе товарной сухой смеси.

Предмет исследования: влияние отрицательных температур на цементные составы, содержащие добавку с изменяющимся фазовым состоянием.

Ключевые слова: материалы с изменяющимся фазовым состоянием, тепловые аккумуляторы, строительные материалы, основные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Суровые климатические условия нашей страны вызывают необходимость повышения тепловой и энергетической эффективности ограждающих конструкций зданий, способствующей сокращению расхода природных ресурсов и улучшению экологической обстановки [1, 2]. Авторы [3] указывают необходимость разработки и проведения комплекса энергосберегающих мероприятий градостроительного, архитектурно-планировочного, конструктивного, инженерного и эксплуатационного характера. Как правило, в строительстве эта задача решается увеличением величины тепловой изоляции, которая сопровождается повышением толщины конструкции.

Рациональным решением может считаться использование принципа тепловых аккумуляторов, заряжаемых в период превышения поступления энергии над потреблением и разряжаемых при превышении потребления энергии над поступлением. Использование главного принципа работы теплоемких материалов позволяет аккумулировать тепловую энергию, которая расходуется на стабилизацию экстремальных температур в помещении и увеличивает время, необходимое для нагрева или охлаждения конструкций [4]. Следует отметить, что интенсивная исследовательская работа по внедрению теплоемких материалов в строительную сферу началась только в последнее десятилетие и предпосылкой этому явились научные разработки в области систем тепловых аккумуляторов [5-7].

Выбор материала для теплоаккумулятора зависит от ряда различных требуемых факторов (тип конструкции аккумулятора, рабочая температура, энергоёмкость, плотность аккумулирования и т.д.). Так, например, для водонагревательных установок и жидкостных систем отопления лучше всего в качестве теплоаккумулирующего материала применять воду, а для воздушных гелиосистем — гальку или гравий. Галечный теплоаккумулятор при одинаковой энергоёмкости по сравнению с водяным аккумулятором имеет в 4,2 раза больший объем и в 5 раз большую массу.

Применение теплоаккумулирующего материала с фазовым переходом, характеризующийся большой объемной плотностью аккумулируемой энергии, позволяет в значительной степени уменьшить массу и объем теплового аккумулятора. Например, объем аккумулятора, заполненного глауберовой солью, по сравнению с водяным аккумулятором при одинаковой энергоёмкости, будет меньше до 4,5 раза [8].

В качестве материалов, аккумулирующих тепло используются органические материалы. В строительной отрасли широкое использование получила легкая фракция парафина с температурой фазового перехода 23...27°С. В отличие от неорганических материалов он химически стабилен. У органических материалов отсутствуют недостатки неорганических материалов, но цена их, как правило, выше. Главные проблемы их это воспламеняемость и дымовыделение.

В отечественной литературе мало публикаций посвящённых тематике материалов с

изменяющимся фазовым состоянием внедренных в традиционные строительные материалы. Стоит отметить работу авторов [9] в которой расширены теоретические знания в области применения материалов с изменяющимся фазовым состоянием. Они показали, что эффект аккумуляции энергии происходит как при засыпке, так и при введении материала в штукатурные смеси.

Строительные изделия [10-12] с тепловыми аккумуляторами, внедренными в традиционные бетонные строительные материалы, представляют собой теплоаккумулирующие бетонные материалы с повышенными удельными характеристиками тепловой ёмкости. Климатические условия Российской Федерации значительно отличаются от климата европейских стран, поэтому в таких материалах требуется уделить особое внимание параметрам, определяющим долговечность: водопоглощению и морозостойкости.

Цель работы: Определить влияние добавки с изменяющимся фазовым состоянием на цементные составы при условиях отрицательных температур.

Для достижения этой цели были поставлены и решены следующие задачи:

- изучить характеристики материала с изменяющимся фазовым состоянием с целью применения его в качестве добавки в цементных составах, эксплуатирующихся в условиях отрицательных температур.

- определить строительно-технические свойства цементных составов с добавкой РСМ.

- определить влияние количества добавки на строительно-технические свойства цементных составов с добавкой РСМ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала с изменяющимся фазовым состоянием использовалась добавка Micronal[®], концерна BASF, которая представляет собой микрокапсулы с защитной полимерной оболочкой, внутри которой находится чистый парафин. Размер микрокапсул около 5 микрон. Парафин изменяет свое фазовое состояние и теплоемкость в диапазоне 23...26°C. Насыпная плотность Micronal[®] варьируется в зависимости от марки от 250 до 350 кг/м³. Плотность испытуемого материала составляет 346 кг/м³. Плотность самого парафина внутри капсул 900 кг/м³. Теплоемкость парафина в твердом состоянии 2200 Дж/(кг°C). Приблизительный объем сохраняемого тепла от 125 до 145 кДж/кг. Прочностными характеристиками Micronal[®] не обладает. Для испытаний изготавливались цементные образцы из сухой смеси EmacoS88C[®] без добавки и с добавкой Micronal[®] в количестве 6 и 24% от массы сухой смеси (табл. 1). Для сопоставимости результатов цементные составы изготавливали с одинаковой подвижностью равной 5 см по стандартному конусу ЦНИИЛ. Первая серия образцов являлась контрольной. Вторая и третья содержат, распределенную по всему объему добавку, с изменяющимся фазовым состоянием. Для испытаний формовались образцы кубы с ребром длиной 70 мм. Через сутки образцы распалубивались и помещались в условия 100% влажности при температуре 20°C (±2°C).

Таблица 1. Составы образцов
Table 1. Compositions under the test

№ состава	Расход материалов, кг/м ³ (% от массы сухой строительной смеси)			Плотность бетона в сухом состоянии, кг/м ³
	Emaco	Micronal [®]	Вода	
1	1804	–	346	1965
2	1379	86 (6,2)	305	1674
3	930	221 (23,8)	332	1320

Оценка кинетики водопоглощения проводили методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 12730.3 «Бетоны. Метод определения водопоглощения». Параметры пористости определялись по ГОСТ 12730.4 «Бетоны. Методы определения показателей пористости».

Оценку морозостойкости проводили по второму ускоренному методу по ГОСТ 10060 «Бетоны. Методы определения морозостойкости». Морозостойкость оценивалась по трем критериям: изменение массы, скорость прохождения ультразвука и потери прочности при сжатии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Изменение массы образцов в процессе водопоглощения представлено на рис. 1.

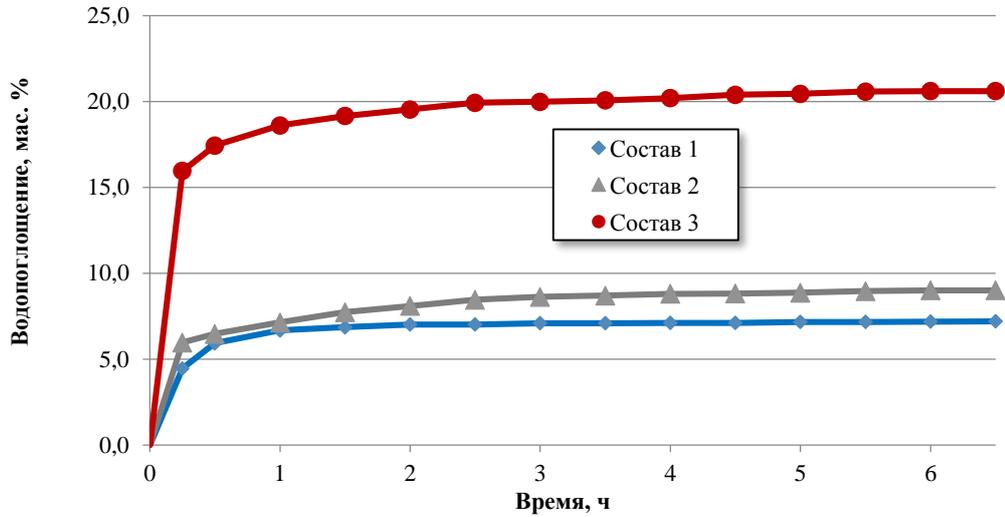


Рис. 1. Кинетика водопоглощения в процентах по массе
Fig. 1. Kinetics of water absorption in percent by weight

Результаты испытания аппроксимировались уравнением, по ГОСТ 12730.4, в программном комплексе statistica. Пример аппроксимации и значение коэффициента детерминации предоставлены на рис. 2.

$$W = W_{\max} \cdot (1 - \exp(-((\lambda) \cdot t^\alpha))) \quad (1)$$

где W_{\max} – максимальное водопоглощение, %;

λ – показатель среднего размера открытых капиллярных пор, равный пределу отношений ускорения процесса водопоглощения к его скорости;

α – показатель однородности размеров открытых капиллярных пор;

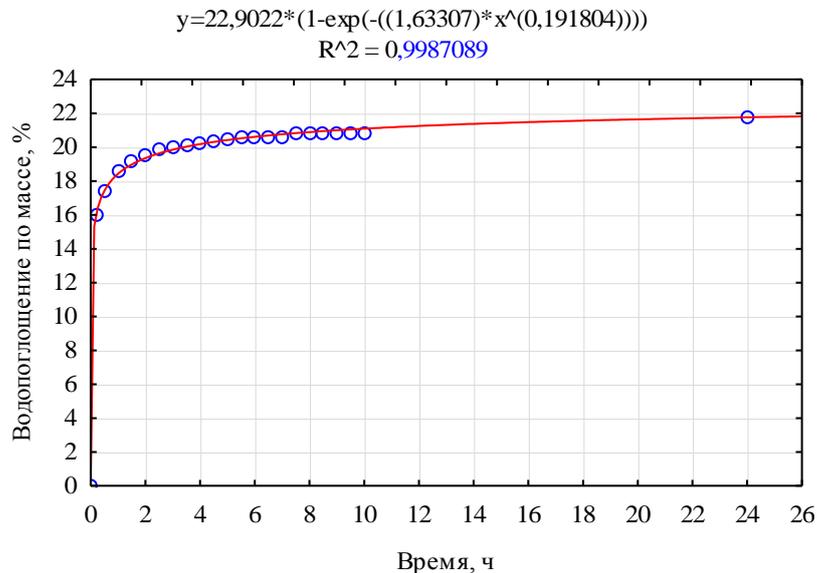


Рис. 2. Пример аппроксимации состава №3
Fig. 2. Composition №3 approximation example

Результаты расчетов коэффициентов в уравнении представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты расчетов коэффициентов пористости
Table 2. Results of calculating porosity coefficients

Показатели водопоглощения	Количество добавки, масса %		
	0	6,2	23,7
λ	1,63	1,4	1,63
α	0,3	0,33	0,19
$W_{\max}, \%$	7,8	9,8	22,9

По результатам изменения массы и скорости прохождения ультразвука за 30 циклов были построены графики изменения скорости прохождения ультразвука (рис. 3) и изменения массы за 30 циклов ускоренным методом (рис. 4).

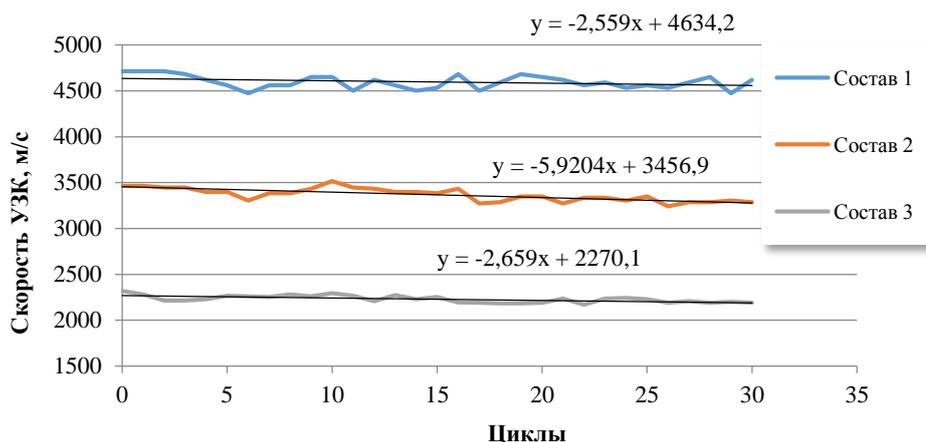


Рис. 3. Изменения скорости прохождения ультразвука

Fig. 3. Changes of the speed of ultrasound

Испытаний на морозостойкость с подобными материалами не проводилось. Была вероятность резкой потери прочности после нескольких циклов испытаний попеременного замораживания и оттаивания. Перед авторами не стояла задача установления градуированных зависимостей методом ультразвукового исследования, была задача наблюдать кинетику снижения прохождения скорости ультразвука. Резкое снижение скорости прохождения ультразвука свидетельствовало бы о критической потере прочности образцов. Видно из рис. 3, что с увеличением количества циклов скорость прохождения ультразвука падает, что говорит о потере прочности с увеличением

количества циклов. Изменение скорости ультразвука оценивалось формулой:

$$\Delta S_{\text{уз}} = 100 \cdot (S - S_1) : S \quad (2)$$

где S – скорость ультразвука при сквозном продольном прозвучивании образца до замораживания; S_1 – скорость ультразвука при сквозном продольном прозвучивании образца после N циклов замораживания и оттаивания.

Увеличение массы водонасыщенных образцов незначительно и может быть обусловлено увеличением степени гидратации цемента и изменением пористости в результате деградации первоначально сформированной структуры (рис. 3).

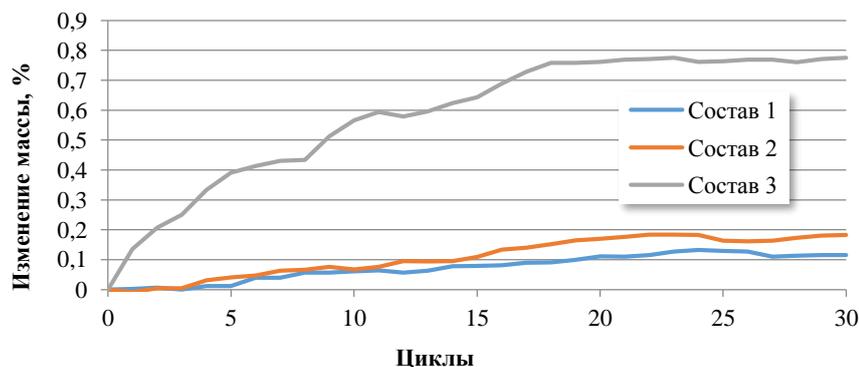


Рис. 4. Изменения массы образцов в зависимости от циклов

Fig. 4. Dependence of weight change from the number of freezing and thawing cycles

Добавка Micronal® в количестве 24% приводит к увеличению водопоглощения практически в 3 раза. Значительное увеличение водопоглощения приводит, как правило, к снижению морозостойкости.

Потеря прочности при сжатии после 30 циклов замораживания и оттаивания, для контрольного образца составила 3,84%, для состава №2 (образца с 6% добавки) 8,10%, для состава №3 (образца с добавкой в количестве 24%) 10,3% (табл. 3).

Таблица 3. Потеря прочности после испытания на морозостойкость
Table 3. Loss of strength after testing on frost resistance

Соста в	Прочность контрольных образцов, МПа	Прочность образцов после испытания, МПа	Потеря прочности, %	Снижение скорости ультразвука, %
1	57,2	55,0	-3,84	1,96
2	24,7	22,7	-8,10	5,12
3	5,8	5,2	-10,3	5,57

Согласно ГОСТ 10060 образцы считаются выдержавшими n-ое количество циклов попеременного замораживания и оттаивания если нижняя граница доверительного интервала прочности контрольных образцов с учетом коэффициента 0.9 больше, либо равна нижней границы доверительного интервала прочности основных образцов. Из таблицы 4 видно, что это условие выполняется.

Таблица 4. Статистический расчет результатов испытаний
Table 4. Statistical calculation of test results

Показатель	Значения показателей					
	контрольных образцов			основных образцов		
% добавки	0	6	24	0	6	24
X_{cp}^I , МПа	57,2	24,7	5,8	-	-	-
σ_n^I , МПа	4,22	1,6	0,28	-	-	-
X_{cp}^{II} , МПа	-	-	-	55,0	22,7	5,2
σ_n^{II} , МПа	-	-	-	3,53	0,96	0,18
V , %	7,38	6,47	4,85	6,42	4,25	3,44
X_{min}^I , МПа	43,77	19,61	4,91	-	-	-
$0,9X_{min}^I$, МПа	39,39	17,65	4,42	-	-	-
X_{min}^{II} , МПа	-	-	-	43,77	19,65	4,63

ВЫВОДЫ

1. Добавка РСМ оказывает влияние на формирование структуры цементных материалов. При добавлении 6% микрокапсул, средний размер открытых капиллярных пор уменьшается, а однородность незначительно увеличивается. С добавкой в количестве 24% средний размер открытых капиллярных пор остается неизменным, а однородность значительно падает.

2. Увеличение количества добавки РСМ приводит к снижению прочности образцов по сравнению с контрольным составом без добавки. Добавление добавки в количестве 6% и 24% снижают прочность образцов в 2,3 и в 9,9 раз соответственно.

3. Образцы с добавкой РСМ выдерживают 30 циклов замораживания и оттаивания в 5-ом% водном растворе хлорида натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серпухова Е.П. Теплоэффективная эксплуатация жилых домов для предотвращения потепления // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Социально-гуманитарные и экономические науки. 2016 г., С. 362-365. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_25882908_96321999.pdf (дата обращения 23.07.2020)

2. Борсук О.Ю., Меретуков З.А. Тепловизионное обследование жилых домов города Майкопа // Строительство и техногенная безопасность. 2019 г. №17 (69) С. 55-60. URL: <https://stroyjournal-asa.ru/index.php/asa> (дата обращения 23.07.2020)

3. Васильева Д.А., Никитина Н.П. Стратегия энергосбережения в сфере строительства и эксплуатации зданий и сооружений // Энерго-

ресурсосбережение.

Энергообеспечение.

Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Екатеринбург, 11-15 декабря 2017 г., Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, С. 1024-1028. URL:

http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/57851/1/eir_2017_257.pdf (дата обращения 23.07.2020)

4. Rinaldi, N. Thermal Mass, Night Cooling and Hollow Core Ventilation System as Energy Saving Strategies in Buildings. // Master Thesis, KTH – Stockholm, Sweden. 2009. – 335 p.

5. Антипов Е.О. Экспериментальное исследование оптимальных параметров размещения теплообменной поверхности в аккумуляторе теплоты на основе парафина // Энергетика и автоматика. 2015 г. №4. С. 164-168. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_25401213_27351205.pdf (дата обращения 23.07.2020)

6. Сенцов И.В., Постникова П.И., Цыгвинцев И.В., Козлова К.С., Шкорко М.Ю., Журович Е.А., Матирный А.А. Аккумуляторирование тепла в тепловом аккумуляторе для дежурного отопления индивидуального дома // Синергия наук. 2017. №1. С. 353-365. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_28849130_96345345.pdf (дата обращения 23.07.2020)

7. Галковский В.А., Ручкина С.А., Анализ применения аккумуляторов теплоты фазового перехода в системе вентиляции зданий // Интернет-журнал науковедение. 2016. №6. С. 97. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_28420870_31477944.pdf (дата обращения 23.07.2020)

8. Ефимов Н.Н., Безуглов Р.В., Папин В.В., Католиченко Д.С. Высокоэффективный компактный аккумулятор теплоты как элемент системы, использующей разность среднесезонных температур // Кибернетика энергетических систем: сборник материалов XXXVII сессии семинара по тематике «ЭЛЕКТРОСНАБЖЕНИЕ». Новочеркасск, 13-16 октября, 2015 г. С. 168-170.

9. Усачев С.М., Перцев В.Т., Хавьяримана С. Теплоаккумулирующие материалы для строительных изделий и конструкций // Научный журнал строительства и архитектуры. 2018 г. № 2 (50) С. 68-75. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_35088144_20891244.pdf (дата обращения 23.07.2020)

10. Hawes DW, Feldman D. Absorption of phase change materials in concrete // Sol Energy Mater Sol Cells. 1992. Vol. 27. №2. P. 91–101.

11. Hawes DW, Banu D, Feldman D. The stability of phase change materials in concrete // Sol Energy Mater Sol Cells. 1992. Vol. 27. №2. P. 103–118.

12. Zhang D, Li Z, Zhou J, Wu K. Development of thermal energy storage concrete // Cement Concrete Res. 2004. №34. P. 927–934.

gumanitarnyye i ekonomicheskiye nauki. 2016, pp. 362-365.

URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_25882908_96321999.pdf (date of access 23.07.2020)

2. Borsuk O.Yu., Meretukov Z.A. The offers on reduction of heat losses of the main building of Maykop // Construction and technogenic safety. 2019. N 17 (69) pp. 55-60. URL: <https://stroyjournal-asa.ru/index.php/asa> (date of access 23.07.2020)

3. Vasil'eva D.A., Nikitina N.P. Strategies for energy saving in the sphere of construction and operation of buildings and structures // Energy and resource saving. Power supply. Non-traditional and renewable energy sources. 2017. pp. 1024-1028. URL: http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/57851/1/eir_2017_257.pdf (date of access 23.07.2020)

4. Rinaldi, N. Thermal Mass, Night Cooling and Hollow Core Ventilation System as Energy Saving Strategies in Buildings. // Master Thesis, KTH – Stockholm, Sweden. 2009. – 335 p.

5. Antipov E.O. Experimental research on optimal placement options of heat exchange surfaces in the heat accumulator paraffin-based // Energetika i avtomatika. 2015. N 4. pp. 164-168. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_25401213_27351205.pdf (date of access 23.07.2020)

6. Senczov I.V., Postnikova P.I., Cygvincev I.V., Kozlova K.S., Shkorko M.Yu., Zhurovich E.A., Matirnyj A.A. Thermal storage in subfoundation for basic heating personal house // Synergy of sciences. 2017. N 1. Pp. 353-365. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_28849130_96345345.pdf (date of access 23.07.2020)

7. Galkovskij V.A., Ruchkina S.A., Analysis of phase transition heat accumulators use in the ventilation buildings system // Internet journal science. 2016. N 6. pp. 97. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_28420870_31477944.pdf (date of access 23.07.2020)

8. Efimov N.N., Bezuglov R.V., Papin V.V., Katolichenko D.S. High efficiently compact thermal accumulator as a element of system using the difference between the average seasonal temperatures // Cybernetics of energy systems: compendium of materials of the XXXVII session of the seminar on "POWER SUPPLY". Novocherkassk, 13-16 oktyabrya, 2015. pp. 168-170.

9. Usachev S.M., Percev V.T., Hav'yarimana S. Heat storage materials for building materials and structures // Russian Journal of Building Construction and Architecture. 2018 г. N 2 (50) pp. 68-75. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_35088144_20891244.pdf (date of access 23.07.2020)

10. Hawes DW, Feldman D. Absorption of phase change materials in concrete // Sol Energy Mater Sol Cells. 1992. Vol. 27. №2. P. 91–101.

11. Hawes DW, Banu D, Feldman D. The stability of phase change materials in concrete // Sol Energy Mater Sol Cells. 1992. Vol. 27. №2. P. 103–118.

12. Zhang D, Li Z, Zhou J, Wu K. Development of thermal energy storage concrete // Cement Concrete Res. 2004. №34. P. 927–934.

REFERENCES

1. Serpukhova E.P Thermal performance of residential buildings to prevent warming. // Sotsial'no-

WATER ABSORPTION AND FROST RESISTANCE OF CEMENT COMPOSITIONS WITH THE
ADDITION OF PHASE CHANGE MATERIALS

Novikov N.S., Nazirov R.A., ZHzhonykh A.M., Taranenko D.V.

Siberian Federal University, 82 st1, Svobodny Prospect, Krasnoyarsk, Russia, 660041.

e-mail: novikov.nick.s@gmail.com, nazirovra@gmail.com, sfu.lab@mail.ru, dmitij_taranenko@mail.ru

Abstract. One of the main tasks in the field of construction is to provide a comfortable indoor microclimate while reducing the consumption of constantly increasing fuel and energy resources. The reduction of energy consumption during the operation of buildings contributes to the reduction of the consumption of natural fuel and energy resources and the emission of carbon dioxide into the environment.

Under the working conditions of enclosing structures at periodically varying temperatures, these problems can be solved by using materials with varying phase state (PCM) in building structures.

The article describes the effect of the amount of PCM additives on the basic properties of building materials: water absorption, porosity and frost resistance, made on the basis of the marketable dry mix.

Subject: Influence of temperatures below zero on cement compositions containing an additive with a changing phase material.

Key words: phase change, PCM, thermal accumulators, frost resistance, energyefficiency.